

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИLMИЙ-ТАДҚИҚОТ  
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИLMИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ  
DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 РАҚАМЛИ ИLMИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИLMИЙ-ТАДҚИҚОТ  
ИНСТИТУТИ**

**МИРВАЛИЕВ ЗОИД ЗОҲИДОВИЧ**

**ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛЛАРИ УЧУН РЕСУРС ТЕЖАМКОР,  
ЭКОЛОГИК ХАВФСИЗ КИМЁВИЙ ҚЎШИМЧАЛАР ИШЛАБ  
ЧИҚИШ, УЛАРНИНГ ОЛИНИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА  
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар  
технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**

**Фан фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)**  
**Content of the abstract of dissertation doctor of science (DSc)**

**Мирвалиев Зоид Зоҳидович**

Полимер материаллари учун ресурстежамкор, экологик  
хавфсиз кимёвий қўшимчалар ишлаб чиқиш, уларнинг  
олиниш технологияси ва қўлланилиши..... 3

**Мирвалиев Зоид Зоҳидович**

Разработка ресурсосберегающих, экологически безопасных  
химикат-добавок к полимерным материалам, технологии их  
получения и применения .....29

**Mirvaliev Zoid Zohidovich**

Development of resource - saving, environmentally friendly  
Chemical additives to polymer materials, technologies for their  
production and application ..... 55

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works ..... 59

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИLMИЙ-ТАДҚИҚОТ  
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИLMИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ  
DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 РАҚАМЛИ ИLMИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИLMИЙ-ТАДҚИҚОТ  
ИНСТИТУТИ**

**МИРВАЛИЕВ ЗОИД ЗОҲИДОВИЧ**

**ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛЛАРИ УЧУН РЕСУРС ТЕЖАМКОР,  
ЭКОЛОГИК ХАВФСИЗ КИМЁВИЙ ҚЎШИМЧАЛАР ИШЛАБ  
ЧИҚИШ, УЛАРНИНГ ОЛИНИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА  
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар  
технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.3.DSc/T452 рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб саҳифаси [www.tktiti.uz](http://www.tktiti.uz) ҳамда «Ziynet» Ахборот таълим портали [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz) манзилига жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:** **Джалилов Абдулахат Турапович**  
кимё фанлари доктори, академик

**Расмий оппонентлар:** **Муҳиддинов Баҳодир Фахриддинович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Қодиров Тўлқин Жумаевич**  
техника фанлари доктори, профессор

**Каримов Масъуд Убайдулла ўгли**  
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

**Етакчи ташкилот:** **Ўзбекистон Миллий университети**

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.16/30.12.2019/T.87.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «28» сентябр соат 16 да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 111116, Тошкент вилояти Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шўробозор тел: +99895-144-67-83, e-mail: [ooo\\_tniixt@mail.ru](mailto:ooo_tniixt@mail.ru)).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (13 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111116, Тошкент вилояти Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шўробозор тел: +99895-144-67-83, e-mail: [ooo\\_tniixt@mail.ru](mailto:ooo_tniixt@mail.ru)).

Диссертация автореферати 2021 йил «16» сентябр кунлари тарқатилди  
(2021 йил «16» сентябр даги № 13 рақамли реестр баённомаси)



**Джалилов А.Т.**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., академик

**Ширинов Ш.Д.**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, т.ф. PhD.

**Бекназаров Х.С.**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш-қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор.

## **КИРИШ (фан доктори (Dsc) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда полимерлардан турли конструкцион материаллар сифатида техника ва қурилиш маҳсулотлари, тиббиёт ва хўжалик буюмлари ишлаб чиқарилиши тобора кенгаймоқда, жумладан ишлаб чиқарилаётган полимерларнинг 40 фоизи қадоклаш маҳсулотларини ташкил этади. Полимерлардан ишлаб чиқарилаётган пластмасса, резина ва лоқ-бўёқ материаллари узоқ вақт узлуксиз, бенуксон, хавфсиз ишлашни таъминлаш ва фойдаланиш вақтида рўй бериши мумкин бўлган физик-кимёвий ўзгаришларни олдиндан билиш ва ишлаб чиқариш жараёнида таркибий кимёвий қўшимчаларни илмий асосланган ҳолда тўғри танлаш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда полимер материаллари учун махсус кимёвий қўшимча моддалар излаш, уларни олиниш технологияларини ишлаб чиқиш ва қўллаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу йўналишда самарали кимёвий қўшимчалар сифатида стабилизаторлар ва антиоксидантларнинг ресурстежамкор, экологик хавфсиз олиниш усулларини ишлаб чиқиш, полимер материалларининг термик стабилизациясини амалга оширишда, уларнинг ингибирлаш таъсирини ҳисобга олган ҳолда кимёвий қўшимчаларни тузилиши ва хоссалари ўртасидаги боғлиқликни аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикада маҳаллий хомашёлар асосида полимер материалларига юқори самарали ресурс тежамкор кимёвий қўшимчаларни яратиш, ишлаб чиқариш ва қўллаш борасида бир қанча илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатдан янги босқичга ўтқизиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»<sup>1</sup>га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада, ёғ-мой ва кимё саноатининг иккиламчи технологик маҳсулотларидан самарали фойдаланган ҳолда ресурстежамкор ва экологик хавфсиз кимёвий қўшимчалар олишнинг янги технологияларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «2017-2021-йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасининг кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 4 октябрдаги «2019-2030-йилларда Ўзбекистон Республикасининг “Яшил” иқтисодийга ўтиш стратегиясини тасдиқлаш» тўғрисидаги ПҚ-4477-сон Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий

---

<sup>1</sup>Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони

хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва техникасини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги.** Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи<sup>2</sup>.**

Полимер материаллари учун органик кимёвий қўшимчаларни яратиш, амалиётга жорий қилишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Centre for Polymer and Material Technologies, Ghent University (Бельгия), Chonnam National University (Жанубий Корея), Corporation, Lowell Массачусетс (АҚШ), Department of Specialization in Health and Environment Technologies, Duzce University (Туркия), Chemical Research Centre, Hungarian Academy of Sciences (Венгрия), Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences (Хитой), Hybrid Polymers Research Group, Polymer Electronics Research Centre, University of Auckland (Янги Зеландия) ҳамда Россиянинг бир қатор илмий-тадқиқот институтлари ва олий таълим муассасаларида олиб борилмоқда.

Полимер материаллари учун стабилизатор-антиоксидантлар олиш, ингибирлаш механизмини аниқлашга оид олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: АВС пластикларини термооксидланишига қарши антиоксидантлар таъсирининг статистик таҳлили қилинган (Бельгия); олинган полиолефин нанокомпозитларининг термостабилизацияси аниқланган (Венгрия); винилхлорид асосидаги полимерларга сульфадиазин лантан асосидаги синергик аралашма стабилизаторлари ишлаб чиқилган (Хитой);  $\alpha$ -токоферол, фосфит, фазовий фенол антиоксидант мономерлари яратилган (АҚШ); антиоксидат хусусиятини намаён этувчи синтетик полимерлар синтез қилинган (Янги Зеландия); N- ва P-сақлаган стабилизаторларнинг янги олиниш технологияси яратилган ҳамда пластификацияланган винилхлорид полимерлари ва сополимерларининг сольватланишдаги “эхо” стабилизация механизми тасдиқланган (Россия).

Дунёда полимер материалларининг термооксидланиш деструкцияси, стабилизацияси ва юқори самарали ингибиторларни синтез қилиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: азометин хосилалари асосида полифункционал ингредиентларни синтезлаш, олигомер антиоксидантлар олиш, пайванд антиоксидант синтезлаш, ёғ кислоталари асосида метал карбоксилатлар

---

<sup>2</sup>Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи:  
<https://www.ugent.be/ea/match/en/research/cpmt.htm>; <http://www.vstu.ru>; <https://kbsu.ru>; <https://www.kstu.ru>;  
<https://www.bashedu.ru/ru>; <https://en.duzce.edu.tr>; <http://english.nimte.cas.cn>; <https://www.auckland.ac.nz/en.html>;  
<http://biochemphysics.ru>; <https://mta.hu>; <https://international.jnu.ac.kr/user/indexMain.action> siteId international;  
<https://www.lowellma.gov>; <https://www.belstu.by> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган

олишнинг ресурстежамкор технологияси такомиллаштириш, полифункционал таъсирга эга ингибиторлар, эластомерлар учун қобикланган модификатор, икки ва ундан ортиқ стабилизатор ва антиоксидантлар системасида ингибирлашнинг самарали синергизмини аниқлаш, табиий хомашёлар асосида термостабилизатор олишнинг ресурстежамкор технологиясини ишлаб чиқиш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёда полимерларнинг деструкция ва стабилизациясини ҳамда махсус кимёвий қўшимчалар синтезини амалга оширишда А.С.Кузьминский, Н.М.Эмануэль, N.Grassi, П.А.Кирпичников, Г.Е.Зайков, В.Я.Шляпинтох, Ю.А.Шляпников, К.С.Минскер, М.А.Аскарлов, А.Т.Джалилов, А.К.Микитаев, М.К.Асамов, И.А.Новаков, Б.Ф.Мухиддинов, Н.А.Мукменева, Е.Н.Черезов, М.М.Мурзаканов, L.Wang бошқалар томонидан илмий изланишлар олиб борилди.

полимер материаллари кенг доирада қўллаш термооксидланиш деструкциясини ингибирлайдиган стабилизатор-антиоксидантлар яратишдаги тадқиқотларнинг ривожланиши ва юқори ингибирлаш таъсирга эга бўлган функционал фаол  $-\text{OH}$ ,  $> \text{C}=\text{O}$ ,  $=\text{CH}-\text{NH}-$ ,  $-\text{Me}$  –гуруҳлари ва N-, P-, S-тутган элементоорганик бирикмалар асосидаги органик бирикмаларни ўрганишга асосланган.

Ушбу йўналишдаги сўнгги ютуқлардан бири азометинлар синфининг комбинирланган таъсирга эга юқори самарали ингредиентлар - азометин фенилмеламин, N-(3-феноксифенил)-N-фенилмеламин, 4(фенилметиленамино)фенол, шунингдек, ишлаб чиқаришга муваффақиятли жорий этилган юқори ёғ кислоталар асосида  $\text{Me}^{+2}$  карбоксилатларининг моно ва аралаш тузларини синтез қилишнинг янги технологияларидир.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасанинг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ПЗ-201709268 «Бир йилдан уч йилгача фойдаланиш муддатини узайтириш мақсадида иссиқхона хўжаликлари учун полиэтилен плёнкалари учун қўшимчалар (стабилизаторлар) ишлаб чиқиш» ва «Сув таъминоти учун кам миқдорда қўрғошин бирикма тутган полимер материаллари янги таркибли ПВХ асосидаги композициялар ишлаб чиқариш» мавзуларидаги инновацион лойиҳа ва хўжалик шартномаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** полимер материалларида қўлланиладиган стабилизатор-антиоксидант ва тўлдирувчилар сифатида ресурстежамкор, экологик хавфсиз кимёвий қўшимчаларнинг технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

#### **Тадқиқотнинг вазифалари:**

полимер материалларига самарали стабилизатор сифатида металл карбоксилатлар ва азоттутган бирикмаларнинг ресурстежамкор, экологик хавфсиз кимёвий қўшимчаларни ишлаб чиқиш;

госсипол азометинларнинг кимёвий тузилишига боғлиқ ҳолда термопласт ва эластомер материалларининг термик ва термооксидланишга қарши ингибирлаш қонуниятларини ўрганиш ва синергик таъсирларни ҳисобга олган ҳолда уларнинг тузилиши ва хоссалари ўртасидаги боғлиқликни ўрнатиш, шунингдек бирикмаларни кимёвий тузилишига қараб танлашнинг ягона ёндашув яратиш;

таклиф этилаётган стабилизаторларнинг самарадорлиги ва мослигини ошириш, полимер тизимларида уларнинг учувчанлиги, ювилиб кетиши ва терлашини ўрганиш;

металл карбоксилатлари ва азоттутган бирикмаларининг саноатдаги классик стабилизаторлар иштирокида полимерларнинг термооксидланиш деструкциясининг синергик таъсирини тадқиқ этиш, аралаш стабилизаторлар оптимал нисбат концентрациясини ишлаб чиқиш;

олинган кимёвий қўшимчалардан фойдаланиб, коррозияга қарши парда ҳосил қилувчи материаллар ва электр изоляция компаундлари ишлаб чиқиш ва асосий хоссаларини тадқиқ қилиш;

кимёвий қўшимча таркибли тўлдирилган ПВХ композицияларининг техник ва технологик хоссаларини полимернинг пластификациялаш назарияси ва жараёнини ҳисобга олган ҳолда тадқиқ қилиш;

ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни ҳисобга олган ҳолда ишлаб чиқилган ресурстежамкор, экологик хавфсиз кимёвий қўшимчаларнинг инвестицион эҳтиёжлигини ўрганиш, уларнинг заруриятини баҳолаш ва полимер композицион материаллари ишлаб чиқаришда мақсадли жорий этишни техник-иқтисодий асослаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида госсипол, унинг метил эфирлари ва азометинлари, госсипол смоласи, Т-маҳсулотининг  $Me^{+2}$  карбоксилатлари, N-тутган олигомер бирикмалари ва улар асосидаги қопламалар, гидрофобланган шорсит ва саноатдаги классик стабилизатор олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** ПЭ, ПП, ПВХ, ХПЭ асосидаги термопластлар ва СКФ-32, СКФ-260, наирит КР-50, ХСПЭ асосидаги эластомер материалларининг термостабилизацияси, ингибирлашнинг мақбул концентрацияси, таъсир механизми ҳамда антикоррозион материал ва компаундларнинг физик-кимёвий, механик хоссаларини аниқлаш ташкил этган.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертацияда полимерлар термооксидланиш жараёнида HCl, HF элиминирлашини таҳлил қилувчи рақамли қурилма, хемилюминесцент-, ЭПР-, ИҚ-спектроскопик, изотермогравиметрик ва дифференциал термик таҳлил, кислород ютилишини аниқловчи манометрик қурилма, технологик ҳамда физик-механик усуллардан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор госсипол азометинлар мисолида кенг доирадаги полимерларда термооксидланиш стабилизациясининг илмий ёндашувини инобатга олган ҳолда, госсиполдаги азометин гуруҳларининг ингибирлаш таъсир механизми аниқланган;



полиолефин системаларида термооксидланиш деструкциясига госсипол гидроксил гуруҳларининг ингибирлаш фаоллигини белгилайдиган қиёсий таҳлилнинг сифат ва миқдорий кўрсаткичлари аниқланган;

полимерларнинг термооксидланиш деструкция жараёнида госсипол азометинларининг кинетик қонуниятлари ва ингибирлаш механизми ва ингибирлаш фаоллиги госсипол азометин ўриндош амин гуруҳлари ҳисобига содир бўлиши исботланган;

полифункционал таъсирга эга иккиламчи технолик ресурслардан фойдаланган ҳолда полимер материалларига стабилизатор-антиоксидант сифатида ресурстежамкор ва экологик ҳавфсиз кимёвий қўшимчаларни ишлаб чиқишнинг оптимал шароит аниқланган;

кимёвий қўшимчаларнинг тури ва таркибини полимер (эластомер) материалларининг эксплуатацион ва махсус хусусиятларини (оксидланишнинг индукцион даври, термик ва термооксидланишдаги дегидрогалогенланиш тезлиги ва бошқалар) технологик хусусиятларига боғлиқлик қонуниятлари аниқланган;

илк бор термопластлар ҳамда эластомерлар термостабилизациясида синтез қилинган ва саноатдаги классик стабилизатор – антиоксидантларнинг аралашмаси асосида синергик таъсирнинг фаоллигини намоён қилувчи ингибирлаш жараёни механизми аниқланган.

#### **Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:**

иккиламчи технологик ресурслардан фойдаланган ҳолда полифункционал таъсирга эга ресурстежамкор ва экологик ҳавфсиз кимёвий қўшимчалар ишлаб чиқилган;

ишлаб чиқилган полифункционал кимёвий қўшимчаларни қўллаш натижасида термопласт ва эластомер материалларининг термик барқарорлик кўрсаткичларининг юқори бўлгани асосланган;

ХПЭ-термопласт ва ХСПЭ-эластомер системалари учун юқори термик-, ранг барқарорлигига ва физик-механик хоссаларни намоён қилувчи, эпокси-олигомерлари ва ресурстежамкор, экологик ҳавфсиз металл карбоксилатлари асосидаги комбинирланган синергик таъсирига эга термик стабилликни оширувчи синергик кимёвий қўшимчалари ишлаб чиқилган;

минерал хомашё – шорситни гидрофобизациялаш билан олинган, эксплуатацион хусусиятлари ва физик-механик, термик кўрсаткичлари бўйича ишлаб чиқаришдаги Белгород бўр ўрнини босишда қолишмайдиган экологик ҳавфсиз тўлдирувчиларни олиш технологиясини яратилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** олинган бирикмалар идентификациялашда замонавий физик-кимёвий таҳлил усулларида фойдаланилганлиги, натижалар назарияга мос келиши ҳамда завод шароитида синаб кўрилганлиги ва ишлаб чиқаришда жорий этилганлиги билан тасдиқланган.

#### **Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти азометин бирикмаларининг янги синфи, яъни юқори ингибирлаш фаоллигига эга бўлган, госсипол азометинларининг полимерларнинг термик ҳамда термооксидланиш

стабилизациясида турли функционал гуруҳ ҳисобига ингибирлаш механизмининг илмий асосланган ёндашувини яратишга асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти органик эритувчиларсиз, ишлаб чиқаришдаги мавжуд техноген хомашёдан фойдаланган ҳолда олигомер бирикмалар синтезининг бир босқичли чиқиндисиз технологиясини ишлаб чиқиш, шунингдек, полимер материаллари рецептурасида янги яратилган полифункционал кимёвий қўшимчалар импорт ўрнини босишга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши.** Полимер материаллари учун полифункционал кимёвий қўшимчаларни ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ПВХ канализация қувурларини ишлаб чиқариш учун техник шарт Ўзбекистон илмий – синов ва сифат назорати маркази «UzTest» томонидан тасдиқланган (TSh 46-149267741-01.2005). Мазкур техник шарт маҳсулотнинг сифати ва технологик жараёни назорат қилиш имконини берган;

«Электр кабел химоя қопламалари учун антикоррозион компаунд»га Россия Федерацияси Роспатент Интеллектуал мулк бўйича Федерал хизматининг ихтирога патенти олинган (RU №2296788). Натижада, кабеллар тайёрлашда антикоррозион химоя қопламаси сифатида қўлланиладиган антикоррозион компаундларни ишлаб чиқариш турларини кенгайтириш имконини берган;

полифункционал олигомер кимёвий қўшимчалари «Биринчи резина заводи»да резинатехника маҳсулотлари рецептураси таркибига киритишда жорий этилган («Биринчи резина заводи»нинг 2021 йил 10 декабрдаги 07-221830-сон маълумотномаси). Натижада, локализация дастури доирасида маҳаллий хомашёлар асосида резина қоришмалари учун ингредиентлар ишлаб чиқиш имконини берган;

ишлаб чиқилган кўп мақсадли самарали кимёвий қўшимчаларни полимер материаллари (ПВХ) Шуртан ГКМнинг «Қаршитермопласт» корхонаси маҳсулотлари рецептураси таркибида амалиётга жорий этилган («Шуртан ГКМ»нинг 2021 йил 26 июлдаги 15УМ-054/178-сон маълумотномаси). Натижада, кўп тоннажли техноген маҳсулотларини ишлаб чиқаришга жалб қилиш орқали полимер материаллари учун ресурстежамкор ва экологик хавфсиз кимёвий қўшимчалар ишлаб чиқиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 16 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 45 та илмий ишлар чоп этилган бўлиб, шулардан 1 та ихтирога патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола, шу жумладан, 8 та республика ва 3 та хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил қилади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

**Кириш қисмида** диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқот объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти, тадқиқот натижалари амалиётга татбиқ этилиши ва нашр этилган ишлар тўғрисида маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“Самарали стабилизаторлар ва уларни ишлаб чиқариш технологиялари бозорининг ҳозирги ҳолати ва ривожланиш тенденциялари”** деб номланган биринчи боби полимерларни термооксидланиш деструкциясини ва уни ингибирлаш механизмининг қонуниятларини таҳлил қилишга бағишланган. Стабилизаторларнинг турли синфлари, шу жумладан ушбу йўналишдаги полифункционал олигомерик кимёвий қўшимчалар ҳақида умумий шарҳи берилган. Диссертация ишининг мақсад ва вазифаларини шакллантириш имконини берадиган металл карбоксилатлар ва стабилизатор-антиоксидантларнинг кўп компонентли аралашмаларида синергизм асосида галоген тутган полимерлар учун термостабилизаторларни синтез қилиш технологиясидаги танқидий таҳлил ва ютуқлар кўриб чиқилган.

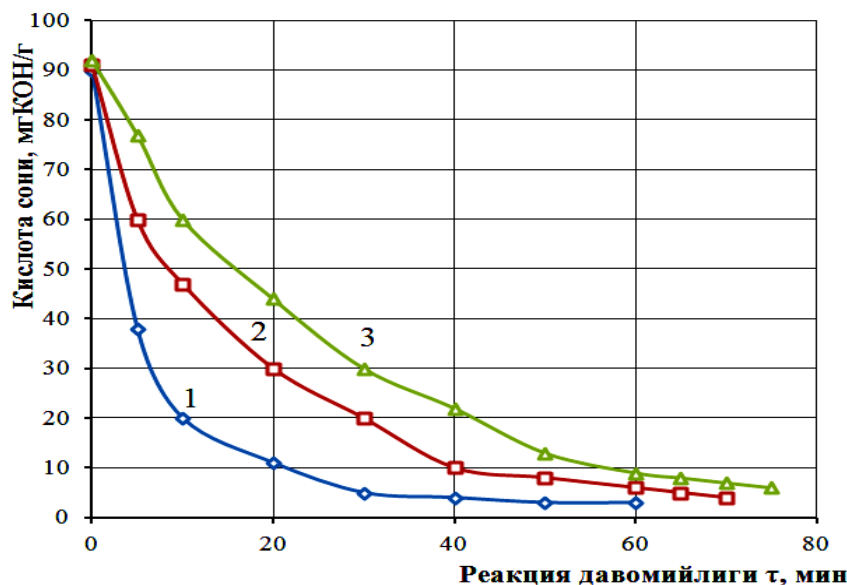
Диссертациянинг **“Кўп мақсадли полифункционал ингредиентларни олишнинг ресурстежамкор, чиқиндисиз технологиясини ишлаб чиқиш”** деб номланган иккинчи бобида ёғ-мой ва кимёвий ишлаб чиқаришнинг карбон кислоталари фаол компонентлари бўлган иккиламчи технологик ресурсларни конденсация қилиш йўли билан  $Me^{+2}$  карбоксилатлари ва N-тутган олигомер бирикмаларни синтез қилиш бўйича тадқиқотлар келтирилган. Полимер композиция материалларнинг таркибий қисмлари сифатида мақсадли полифункционал ингредиентлар ишлаб чиқилган.

Ёғ ва карбон кислоталарнинг  $Me^{+2}$  карбоксилатлари синтезининг бир босқичли технологияси амалга оширилган бўлиб, дастлабки хом ашё сифатида госсипол смоласи (ГС), капролактама ишлаб чиқаришдаги техноген маҳсулот (Т-маҳсулот), Са, Ва, Сd ва Рb оксидлари ишлатилган, металл оксиди миқдори ГС ва Т-маҳсулотдаги кислота сонига эквивалент миқдорда ҳисобланган.

Умуман олганда, янги ёндашувлар асосида замонавий технологиялар ишлаб чиқилган бўлиб, унинг мақсади эритувчисиз ГС ва Т-маҳсулоти асосида  $Me^{+2}$  карбоксилатларни олиш учун ресурстежамкор, экологик ҳавфсиз бир босқичли технологияларни яратишдир.

Реакциянинг оптимал вақти ва реакцион массасининг минимал кислота сонини аниқлаш учун  $H_2O$ , ДБФ эритувчиларда, реакция давом этиш вақти

билан ҳосил бўлган синтез маҳсулотларидаги кислота сонининг ўзгариши орқали текшириб борилди.



1-расм. Реакцион массанинг эритувчи иштирокида (1. H<sub>2</sub>O, 2. ДБФ) ва эритувчисиз (3) муҳитда кислота сонини вақт бирлигида ўзгариши. Реакция муҳитнинг температураси 383 К.

ГС мисолида синтез вақтида реакцион массанинг кислота сонининг қиймати реакция вақтининг давомийлиги билан эритувчи ва эритувчисиз муҳитда камая бориши, шу билан бирга реакцион массанинг нейтралланиш жараёни сувли муҳитда органик эритувчига нисбатан тезроқ кетиши 1-расмда келтирилган. Дастлабки минутларда сувли эритмаларда системанинг нейтралланиш тезлигининг юқори қиймати СаОни Н<sub>2</sub>О билан бир зумда реакцияга киришиб, Са(ОН)<sub>2</sub>-ни ҳосил қилиши, ион алмашилиш реакциясининг тезлашиши ва туз ҳосил бўлиши конверсиясининг қайтмас бўлиши билан изоҳланади.

Нейтралланиш жараёнида ГС тузининг массада ҳосил бўлиши нисбатан ўртача ўтади, кўриб чиқилган системаларда реакциянинг давомийлиги 40-75 минутни ташкил қилади.

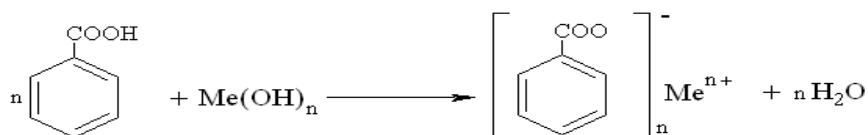
ГС ва Т-маҳсулот тузларининг ҳосил бўлиши ИҚ спектроскопик усулда ўрганилди, бу ерда алмашилиш ва янги гуруҳларнинг ҳосил бўлиши ҳисобига ГС ва Т-маҳсулот тузларининг ҳосил бўлишини кўрсатадиган тавсифли ютилиш соҳалари кузатилган.

ГС ва Т-маҳсулотнинг тегишли металл оксидлари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида амалга оширилган ГС ва Т-маҳсулот тузларининг нейтраллаш усули бўйича синтез тадқиқотларига асосланиб, ГС ва Т-маҳсулотларнинг асосий таркиби ёғ ва карбон кислоталари эканлигини ҳисобга олган ҳолда, кимёвий реакция схемаларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

*ГС асосидаги бирикмалар учун:*

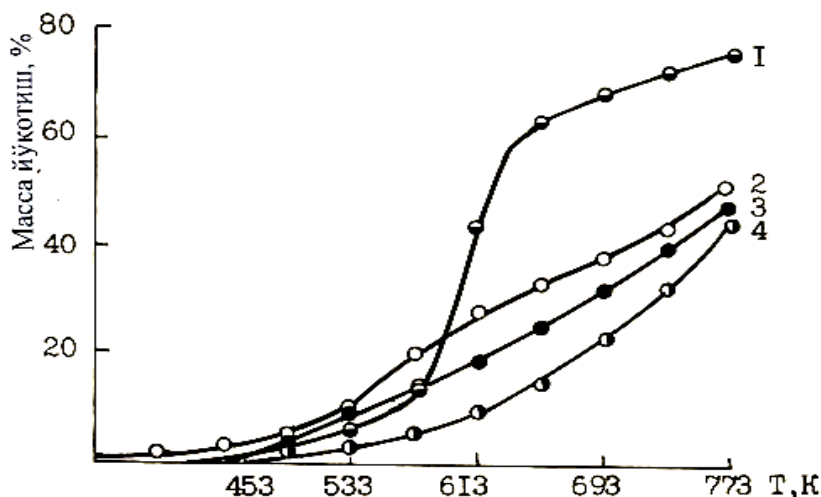


*Т-маҳсулоти асосидаги бирикмалар учун:*



бу ерда, Me – Na, Ca, Ba, Cd ва Pb.

Маҳсулотларнинг асосий хусусиятларидан бири, термик барқарорлигини ўрганиш мақсадида термогравиметрик кўрсаткичлари тадқиқ қилинди, масалан, 303-773 К ҳароратида олинган натижалар ГС ҳосилаларининг термик парчаланишига чидамлилиги тасдиқлаганлигини 2-расмдан кўриш мумкин



2-расм. Кальций стеарат (саноат) (1) ГС (2), ГС ди(м-ФДА) билан конденсацияланиш маҳсулоти (3), ГС Ca тузи (4)нинг масса йўқотишининг температурага боғлиқлиги

ГС нинг аминлар ва полиизоцианат (ПИЦ) билан конденсацияланиш маҳсулотлари асосида олигомер азоттутган термостабилизаторлар ва коррозияга қарши қопламалар олишнинг мослашувчан технологиялари ишлаб чиқилди, оптимал вариантлари амалиётга таклиф қилинди. ГС нинг ЭДА ва бошқа аминлар билан синтези ҳар томонлама тадқиқ қилинди: NH<sub>3</sub>(сувли эритмаси); ГМДА; ГМТА; ди(м-ФДА); ПЭПА, уларнинг структураси ИҚ-спектроскопик таҳлили ва физик-кимёвий хоссалари ўрганилди.

Диссертация ишининг **“Полимер материаллари термооксидланиш деструкцияси ингибиторларининг самарадорлигини тадқиқ қилиш”** деб номланган учинчи бобида полимерларни термик оксидланиш деструкциясига госсипол ва унинг азометин ҳосилалари функционал гуруҳларининг антиоксидант фаоллиги таъсири ва уларнинг қонуниятлари бўйича тажриба натижалари келтирилган. Полимерларнинг госсипол азометинлари билан термик стабиллашуви саноат аналоглари, шунингдек, ГС ва Т-маҳсулотининг олигомер ҳосилалари асосидаги термик стабилизатор-антиоксидантларнинг индивидуал ва синергетик аралашмалари, уларнинг термопластлар ҳамда эластомерларда таъсир қилиш механизми билан солиштириб ўрганилган. Полимер системалари учун тавсия этилган кимёвий қўшимчаларнинг нисбий мослиги ва ингибирлаш самарадорлиги баҳоланган.

Госсипол ҳосилаларининг антиоксидант фаоллигини уларнинг функционал гуруҳлари ва тузилишига боғлиқлигини аниқлаш учун

полимерлар учун антиоксидант сифатида госсипол ҳосилаларининг намуналари танланган.

*Полиолефинларда госсипол гидроксил гуруҳларининг антиоксидант фаоллиги қонуниятларини тадқиқоти.* Олиб борилган тадқиқотлар гидроксил гуруҳларининг алмашиниши пропорционал равишда фаолликнинг пасайишига олиб келиши ва алмашиниш даражаси қанча катта бўлса, полиолефинларга нисбатан антиоксидантлик хусусияти шунча кам бўлиши экспериментал исботланган.

Госсипол ва унинг ҳосилалари билан бошланғич ва стабилизацияланган ПШни термооксидланишидаги кислородни ютилиш жараёнининг кинетик боғлиқликлари 3-расмда келтирилган. Дастлабки ва термостабилланган ПШнинг оксидланиш жараёнида, уларнинг кислород ютилишидан кўриниб турибдики, госсипол учун юқори антиоксидантлик самарадорлиги ва ПШда госсипол концентрацияси  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг бўлганда, оксидланиш бошланишига қадар индукция даврининг 38 минутга ошиши кузатилди ва кейинчалик кислородни ютилиш тезлиги ошиши билан боради.

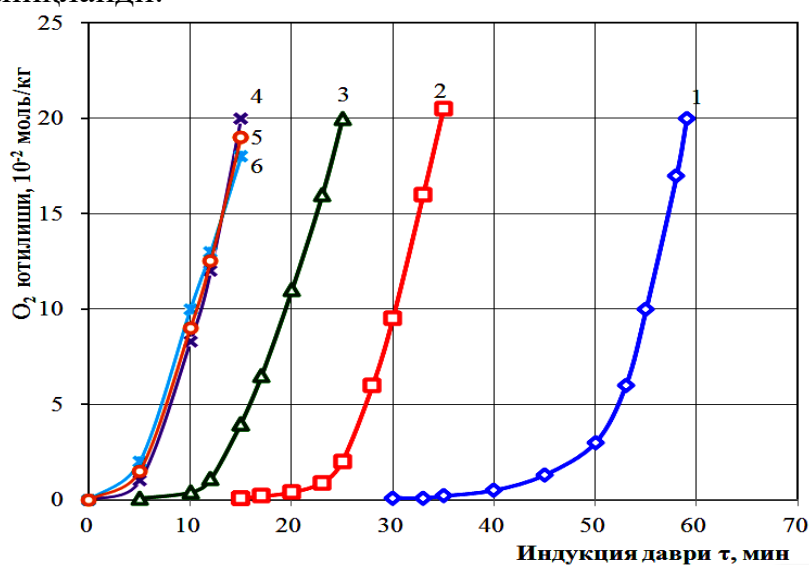
Госсиполнинг 7,7' ҳолатдаги гидроксил гуруҳлари метилен гуруҳларига алмашинганда, ПШ оксидланиши бошланишига қадар индукцион даври ~ 2,1 марта қисқариши ва бу кўрсаткич 18 минутни ташкил қилиши (3-расм, 2-эгри чизик), госсиполнинг гидроксил гуруҳлари 1,1' ҳолатда алмашинганда эса полимер оксидланиши бошланишига қадар индукцион даври 10 минутни ташкил қилиши аниқланган. Госсиполнинг гидроксил гуруҳлари 6,6' ҳолатда алмашиниши ўрганилганда унинг ингибирлаш хусусиятлари фаол эмаслиги кўрсатилди, яъни полимернинг оксидланиш кўрсаткичининг қиймати бошланғич ПШ (4,6 эгри чизиклар) ва унга ўхшаш алдегид ва гидроксил гуруҳларига эга бўлмаган ва метилен гуруҳлари билан тўлиқ блокланган гексаметил эфир апогоссипол даражасида бўлиши кўрсатилган.

ПЭ таркибида ҳам госсипол ва унинг ди-, тетраметил эфирининг антиоксидантлик фаоллиги ўрганилди ва бу оксидланиш индукцион даври кўрсаткичига кўра мос равишда 165; 42; 15 минутга тўғри келади. Шу билан бирга, ПШ дан фарқли ўлароқ, бир хил госсипол метил эфирлари қўлланилиши натижасиджа оксидланишнинг индукцион даврининг ~1,5-4,8 мартга ошиши кузатилди, бу кўрсаткич полимер макромолекуласининг тузилиши, физик-кимёвий хусусиятлари ва ўрганилаётган ПЭнинг табиати билан изоҳланади.

Ўрганилган бирикмалар иштирокида ПЭ нинг ингибирлаш фаоллиги ва термооксидловчи деструкциясининг қиёсий таҳлили ўтказилганда 7,7' ҳолатдаги гидроксил гуруҳларнинг энг юқори фаолликка эгаллиги тасдиқланди, 1,1' ҳолатдаги гидроксил гуруҳи нисбатан кам ингибирлаш таъсирни намоён қилиши аниқланди.

Гидроксил гуруҳларини алмашиниш даражаси бўйича полиолефинларнинг термооксидланиш деструкциясини ингибирлашда диметил эфирлари фаол бўлгани билан госсиполга қараганда камроқ даражада эканлиги аниқланди. Гидроксил гуруҳларини кейинги алмашиниши ингибирлаш фаолликнинг кескин пасайишига олиб келади ва алмашиниш

даражаси қанчалик катта бўлса, ингибирлаш фаоллиги шунча паст бўлади. Полимерларнинг термооксидланиш термостабилизациясида полифункционал ингибиторларини синтез қилиш ва ишлаб чиқишда госсиполнинг 6,6' ва 7,7' ҳолатидаги гидроксил гуруҳларини антиблоклаш мақбул эканлиги аниқланди.



3-расм. ПП (6) ва стабилланган ПП (1-5) 473 К, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=300 Тор. шароитида кислород ютилиш кинетикаси Госсипол (1) ва Госсиполнинг, -диметил (2); -тетраметил (3); -гексаметил (4) эфирлари; 5. Апогоссиполнинг гексаметил эфири. Стабилизатор микдори 1·10<sup>-2</sup> моль/кг.

Полиолефинлар термооксидланиш деструкциясини госсипол азометинлари билан ингибирлаш. Госсиполнинг азометинлари ПП нинг стабилизатори сифатида текширилди (1-жадвал) ва натижада оксидланишнинг индукцион даври госсиполга нисбатан юқори эканлиги аниқланди. Ўрганилган бирикмалар ичида госсиполнинг оксифенилимин бирикмаларининг ингибирлаш даражаси юқори кўрсаткичга эга эканлиги аниқланди. Бу ҳолат мазкур бирикмалар молекуласида олтига -ОН ва иккитадан =O, =CH-NH-гуруҳларининг мавжудлиги бўлиб, юқори ҳароратдаги полимернинг термооксидланиш жараёнини ингибирлаш механизми билан тушинтирилади.

Госсипол азометинлари билан ПВХнинг термооксидланиш стабилизацияси. ПВХларда госсипол ва унинг азометинларининг термостабилизация фаоллигини ўрганиш натижалари улар саноат антиоксидантлардан кам эмаслиги ва самарадорлиги бўйича ионолдан устун эканлигини кўрсатди.

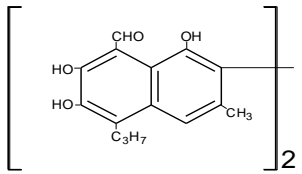
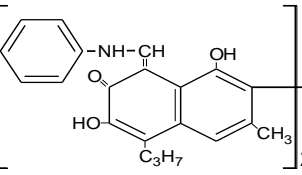
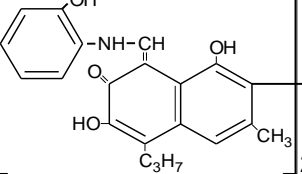
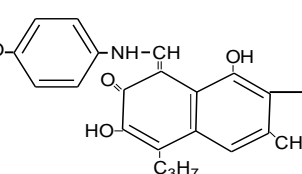
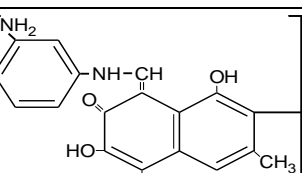
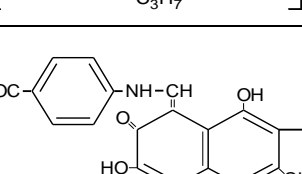
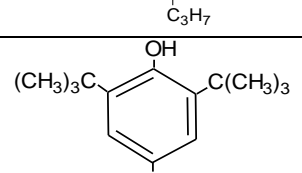
ПВХ термооксидланишдаги HCl элиминирлаш жараёнида ДОФГ-2 ингибирлаш таъсири госсипол ва унинг бошқа азометинларига қараганда анча юқори. Масалан, 448 К да (3-5)·10<sup>-2</sup> моль/кг ДОФГ-2 иштирокида ПВХ композициясидан HCl ни элиминирлаш тезлиги дастлабки намунага нисбатан 7 мартагача камайди.

ДАФГ термостабилизациялаш фаоллиги бўйича ўрганилган госсипол азметинларидан паст кўрсаткичга эга бўлди, бу полимер билан ўзаро таъсир қилувчи ПВХни аминланиши ва натижада композициядан HCl элиминирланишини амин компонентининг бирламчи аминогуруҳлари, кейинчалик тезлатиши билан боғлиқ ҳолда, бир вақтнинг ўзида макромолекуладаги хлор лабил атомлари билан боғланиб, ҳосил бўлган

аминларнинг хлорид кислота тузлари таъсирида ПВХ дегидрохлорланишини катализлайди.

1-жадвал

III термооксидланишида госсипол азометинларининг ингибирлаш фаоллиги, 473 К, P<sub>o2</sub>=300 Тор

Т/р	Антиоксидантлар	Кимёвий формуласи	Ингибирловчи груҳ сони			Оксидланишнинг индукцион даври, τ мин
			-OH	=O	=CH-NH-	
1.	Антиоксидантсиз	—	—	—	—	4-5
2.	Госсипол		6	—	—	38
3.	Ди-(фенилимино) госсипол (ДАГ)		4	2	2	50
4.	Ди-(о-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-1)		6	2	2	65
5.	Ди-(п-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-2)		6	2	2	63
6.	Ди-(м-аминофенил имино)госсипол (ДАФГ)		6	2	2	50
7.	Ди-(п-карбоксифенил имино)госсипол (Антранилат госсипол)		4	2	—	46
8.	2,4,6-три-трет-бутилфенол (Алкофен Б)		1	—	—	16



Госсипол азометинлари госсиполга нисбатан юқори термостабилизациялаш таъсирини кўрсатади, чунки улар кучсиз ички молекуляр водород боғига эга, шу билан бирга уларда иккита радикал ҳосил қилиш марказига эга бўлиб, пероксид радикали нафақат ОН- гуруҳи билан, балки азометинларнинг =СН–NH– боғлари билан ҳам Шифф асослари каби азот атомида фаол радикал ҳосил қилади.

*СКФ-32 фторкаучугини саноат стабилизаторлар-антиоксидантлари, госсипол азометинлари билан термостабилизациясидаги синергитик ингибирлаш самараси.* N-, P-, S-тутган ва фенолли саноат стабилизаторлари - бисфенол А, агидол-70, фенозан-30, аминофосфит, фосфит НФ нинг паст (473 К) ва юқори (553-613 К) ҳароратларда СКФ-32 нинг термооксидланиш деструкциясига таъсири ўрганилган. Ўрганилган стабилизаторларнинг барча синфлари ингибирлаш таъсирини кўрсатади, аммо бисфенол А, агидол-70, фенозан-30 да самарадорлик 603-613 К кўтариладанда камаяди. Фосфортутган бирикмалар энг яхши ингибирлаш қобилиятга эга бўлиб ва айниқса аминофосфит комбинирланган юқори таъсирга эга термостабилизатор ҳисобланади, унинг иштирокида 473 К да термооксидланиш деструкция 2 марта, галоидводородни элиминирлаш тезлиги эса 2-3 марта секинлашади.

Энг юқори термостабилизацияловчи таъсир 593-613 К да  $1,72 \cdot 10^{-2}$  моль/кг аминофосфит ва  $1,56 \cdot 10^{-2}$  мол/кг НФ фосфитни СКФ-32 таркибига киритиш орқали эришилади, унда СКФ-32 композициянинг масса йўқотиши дастлабки намунага нисбатан ингибитор концентрациясига боғлиқ ҳолда ~ 6-30 мартага камаяди.

Аминофосфит сарфланиш тезлик константасини ( $K_p$ ) минимал бўлиши, унинг молекуласидаги =P– гуруҳ ва ҳамда учта –NH– гуруҳларининг олиб борилган шароитдаги сополимернинг  $RO_2 \cdot$  фаол марказини ингибирлашдаги иштироки орқали таъминланади.

Хемиллюминесцент таҳлиллари аминофосфитнинг самарадорлигини тасдиқлайди, масалан 437 К да дастлабки каучукнинг хемиллюминесценция нисбий интенсивлиги ( $I_{кл}$ ) 160 нисбий бирликни кўрсатса,  $0,86 \cdot 10^{-2}$  моль/кг аминофосфит каучук таркибида эса атиги 80 нисбий бирликни ташкил қилади.

Ўрганилган бирикмаларнинг ЭПР спектрал таҳлиллари сополимер термодеструкциясининг ингибирланиши радикал механизм бўйича боришини исботлади.

Умуман олганда, ўрганилган саноат стабилизаторлари СКФ-32 нинг термооксидланиш деструкциясини ингибирлаш самарадорлигига кўра, қуйидаги кетма-кетликда жойлаштириш мумкин: аминофосфит > НФ фосфит > фенозан-30 > бисфенол А > агидол-70.

СКФ-32 таркибига киритилган госсипол азометинлари госсипол каби термооксидланиш деструкцияни секинлаштиради, аммо госсипол ҳосилаларида ингибирлаш таъсири анча юқори (2 бараваргача) бўлиб, сабаби, уларнинг кимёвий тузилиши билан асосланади. Шундай қилиб, ДАГ, ДАФГ, ди (сулфоанил кислотанинг Na тузи) госсипол (ДНССКГ)

молекуласида фенол гуруҳлар билан бир қаторда уларнинг фаоллигини белгиловчи аминогуруҳлар ва металл тузларидир.

СКФ-32 нинг термик парчаланиш жараёнида госсипол ва унинг азометинларини термостабилизация хоссалари саноат аналоглари билан солиштирилганда госсипол ўрганилган кўрсаткичлар бўйича қолишмаслиги, юқори ҳароратда эса (613 К) госсипол азометинлари бисалкофендан анча устунлиги аниқланди. СКФ-32 ни термооксидланиш деструкция жараёнида ДНССКГ нинг ингибиторлик таъсири бошқа азометинларга қараганда сезиларли даражада юқори натижаларни берди. Шундай қилиб, 593 К да  $1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДНССКГ иштирокида СКФ-32 композицияларининг масса йўқотиши стабилизацияланмаган намунага нисбатан 12 мартагача кам бўлганлигини тадқиқот натижалари тасдиқлади.

Госсипол азометин антиоксидантлари учун критик концентрация хос бўлиб, ундан юқори бўлганда термик парчаланиш тезлашади. 593-613 К да максимал термостабилизация таъсири СКФ-32 таркибига  $(1,48-2,96) \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДАГ ва  $(1,14-2,28) \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДНССКГ киритиш орқали эришилади. Ҳароратнинг 593 дан 613 К гача кўтарилиши билан госсипол азометинларнинг сарфланиш тезлик константасини -  $K_p$   $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  дан  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  гача кўтарилади, яъни стабилизатор сарфи ошади. Госсиполнинг бошқа азометинлари билан солиштирилганда ДНССКГ учун кузатилган нисбатан паст  $K_p$  қийматлари унинг полифункционалилиги (тўртта-ОН ва иккитадан  $>C=O$ ,  $=CH-NH-$ ,  $-Na$  -гуруҳлари) ва уларнинг турли хил таъсир механизмлари шунингдек, полимер композициядан ингибиторнинг миграциясини камайтирувчи омил, молекуляр массасининг катталиги билан тушинтирилади.

ИК спектрал таҳлил натижаси термооксидланиш деструкция вақтида госсипол азометин таркибли фторкаучугининг макромолекула занжирининг кимёвий тузилиши ўзгармаслигини кўрсатди.

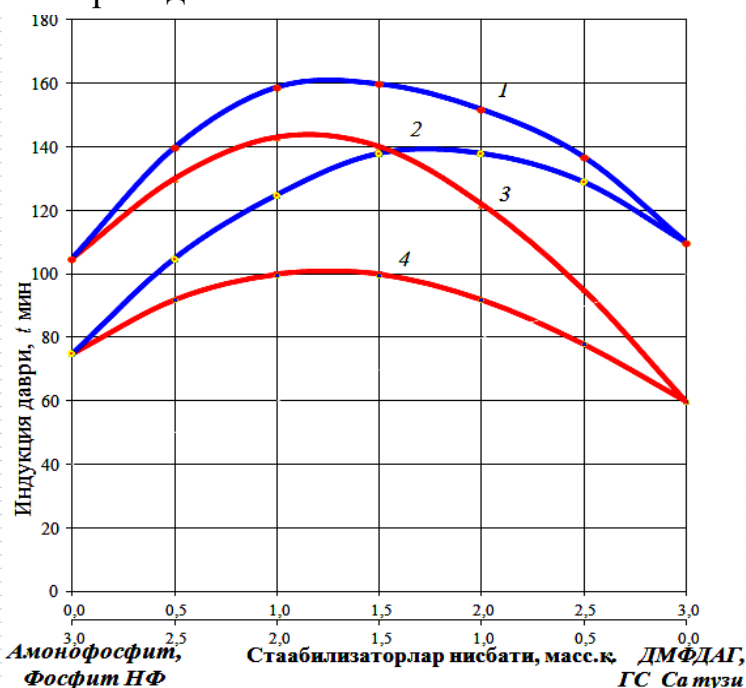
Госсипол ва унинг азометинларининг таъсир фаоллигига кўра улар қуйидаги кетма-кетликда жойлашади: ДНССКГ > ДФДАГ > ДАГ > ДАФГ > госсипол > техник госсипол.

Стабилизаторлар ёки ҳар хил синфдаги антиоксидантларнинг аралашмаси, хусусан, аминофосфортутган бирикмалар - аминофосфит, НФ фосфит полифенол бирикмалар билан - ДФДАГ ёки металл карбоксилатлари - Са тузи ГС, СКФ-32 термооксидланишдаги масса йўқотиш индукция даврини ошишига сезиларли синергик таъсир кўрсатади.

Кимёвий қўшимчалар, шу жумладан аминофосфит - ДФДАГ аралашмалари учун индукция даври бўйича синергизмнинг энг юқори фаоллиги уларнинг нисбати 1,25: 1,75, НФ фосфитида - ДФДАГ эса  $\sim 1: 2$  бўлганида кузатилади (4-расм).

Фосфортутган бирикмаларнинг амин ёки фенол стабилизатор аралашмаларида ингибирлаш таъсирининг синергизмнинг юқори самарадорлиги классик назариясига асосланган бўлиб, ҳосил бўлган гидропероксидларни радикалсиз механизм бўйича парчалаш, макромолекуланинг тармоқланган занжиридаги радикалларни шунингдек

аминофосфит ва НФ фосфит : Са тузи ГС аралашмалари мисолида келтирилгандек масса йўқотишидаги индукция даврининг ошишида, ажралиб чиққан HCl ва HF моддаларини боғлаш орқали антиоксидант ва қўшимчалар аралашмаси ўртасида синергизм амалга ошиш механизми билан тушинтирилади.



4-расм. СКФ-32 масса йўқотиш индукция даврини стабилизаторлар аралашмаси нисбатига боғлиқлиги.  
 1. Аминофосфит+ДФДАГ;  
 2. НФ Фосфит +ДФДАГ;  
 3. Аминофосфит+ГС Са тузи;  
 4. НФ Фосфит +ГС Са тузи.  
 Аралашмани умумий концентрацияси  $1 \cdot 10^{-2}$  мол/кг, ҳавода, 613 К.

ГС фракцион таркибини ва у асосида синтез қилинган ҳосилаларини каучукнинг термооксидланиш деструкцияси жараёнига таъсирини ўрганиш. ГС нинг алоҳида фракцияларини СКФ-32 термик барқарорлигига таъсири ўрганилиб, фақатгина ГС нинг фенол фракция таркибий қисмигина термостабилизацияловчи хоссаларга эга эканлиги аниқланди. Худди шу бир хил оғирлик концентрациясида (1,0 масса қ.), бу фракция ГС нинг ўзидан самарали бўлиб, композициянинг индукцион даврини оширади ва учувчан моддаларни ажралишини камайтиради (2-жадвал). ГС нинг ёғ-кислотали ва совунланмаган фракциялари каучукнинг термик стабилизациясига салбий таъсир қилади, бу эса юқори ҳароратларда моддаларнинг оксидланиши, учувчанлик ва парчланиш билан боғлиқлигини кўрсатади.

ГС нинг термостабилизация фаоллигини ошириш мақсадида унинг Са, Ва, Сd, Рb карбоксилатлари ва N-тутган ҳосилалари синтез қилинди, термогравиметрик таҳлил натижалари уларнинг парчланишининг бошланиш дастлабки смоллага нисбатан  $\sim 100$  градусга юқорилигини кўрсатди (2-расм).

Термостабилизация фаоллиги жихатидан ГС  $Me^{+2}$  карбоксилатлари саноат аналоги - кальций стеаратидан кам эмас ва юқори ҳароратда ундан устун бўлди. Шунингдек, ГС N-тутган олигомер бирикмалари 593-633 К да СКФ-260 таркибида қўлланилганда учувчан моддалар миқдори саноатдаги N,N'-динафтил-n-фенилендиаминдан 1,6-1,8 марта кам ажралиб чиқиши аниқланди ва бу ингибирлашда дезактивация механизми бўйича, яъни сополимер макромолекуласи занжиридаги ажраб чиқадиган агрессив HCl, HF моддаларни акцептирлаши деб тушунтирилади.

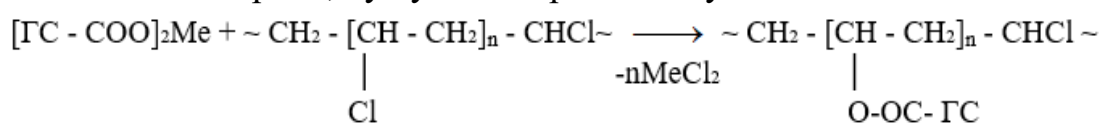
**СКФ-32 ва унинг композицияларини 6 соат давомида ҳавода, турли температурадаги индукцион даври ( $\tau$ ) ва масса йўқотиши ( $W$ )**

Стабилизатор	Стабилизатор миқдори, масс.қ.	Температура, К					
		593		613		633	
		$\tau$ , мин.	W,%	$\tau$ , мин.	W,%	$\tau$ , мин.	W,%
Стабилизаторсиз	0	90	17,5	45	37,5	0	54,0
ГС	0,5	0	12,8	0	35,8	0	50,0
	1,0	0	12,0	0	30,0	0	48,1
	1,5	0	13,7	0	30,8	0	47,3
	2,0	0	14,2	0	31,7	0	49,4
	3,0	0	14,8	0	32,2	0	51,0
	5,0	0	16,0	0	34,1	0	52,5
ГСнинг совунланмаган қисми	1,0	0	18,7	0	38,3	0	55,3
ГСнинг ёғ-кислота фракцияси	1,0	0	2,0	0	41,2	0	60,8
ГСнинг фенол фракцияси	1,0	100	9,4	55	24,0	5	42,0

Наирит КР-50 композицияларида, N-тутган ГС бириклари неозон Д саноат аналоги билан солиштирганда, айниқса, ГС нинг м-фенилендиамин билан конденсацияланиш маҳсулоти энг юқори самарали эканлиги аниқланди.

ГС, T-маҳсулот  $Me^{+2}$  карбоксилатлари ва улар асосидаги индивидуал ва синергик аралашма термостабилизаторлари. ГС  $Me^{+2}$  карбоксилатлари винилхлорид полимерларида парчаланишнинг бошланиш ҳароратини оширади ва бир вақтнинг ўзида ПВХ стабилизацияланган намуналарининг масса йўқотиш кўрсаткичини камайиши натижасида жараённинг индукция даврини (НСІ ажралиш вақтигача) 15-30 градусга ошириши экспериментал исботланган. ДТА ва ДТГ намуналарнинг эгри чизиқларида экстремумларнинг мавжудлиги ГС  $Me^{+2}$  карбоксилатларининг термостабилизацияловчи кўрсаткичи бўйича Са ва Сd стеаратлари каби саноат аналогларидан кам эмаслигини ва айрим ҳолларда, айниқса, ГС нинг Pb ва Cd тузлари улардан устунлигини кўрсатди.

ГС  $Me^{+2}$  карбоксилатларининг стабилизацияловчи таъсири ПВХ нинг термооксидланишининг парчаланиш вақтида ажралиб чиқадиган НСІ нинг боғланиши билан боради, бу қуйидаги реакция бўйича амалга ошади:

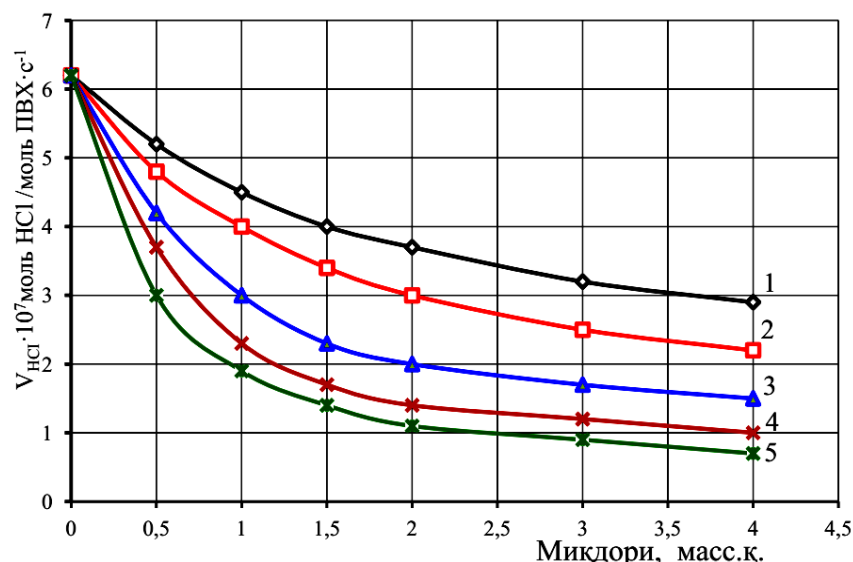


Ҳосил бўлган эфир гуруҳи дастлабки хлорид гуруҳига қараганда термик жиҳатдан барқарордир. Шунинг учун полимердан НСІ ажралишини инициирлайдиган омилларнинг фаоллиги пасаяди ва шу билан бирга дегидрохлорланиш реакциясининг секинлашишига олиб келади.

ГС  $Me^{+2}$  карбоксилатларининг юқори самарадорлиги ГС таркибида полифенол бирикмалари - госсипол ва унинг ҳосилалари ва азоттутган бирикмалар мавжудлиги билан изоҳланади, улар полимернинг термостабилизация жраёни комбинирланган таъсир механизми бўйича кучаяди.

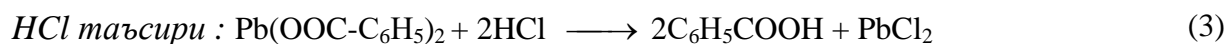
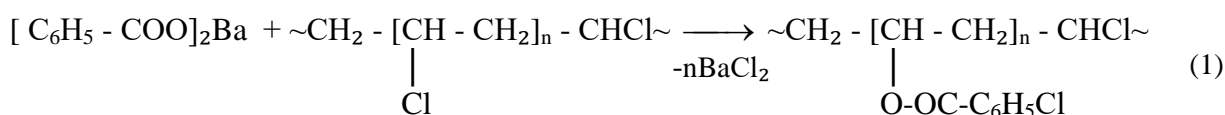
Металл карбоксилат катионининг табиати винилхлорид полимерларининг термостабилизациясига сезиларли таъсир кўрсатади, аралаш стабилизаторларнинг таъсири эса металл карбоксилатларининг синергик таъсирига асосланади, шунинг учун бу мақсадда синтезланган Т-маҳсулотининг  $Me^{+2}$  карбоксилатлари ўрганилди.

Т-маҳсулотининг аралаш Са-Рb ва Ва-Рb тузлари иштирокида ПВХ нинг брутто-дегидрохлорланиши Т-маҳсулотнинг алоҳида олинган тузлари билан солиштирганда, унинг деструкция тезлигига нисбатан паст кетиши аниқланди, бу ҳолат металл карбоксилатлари иштирокида термостабилизаторлар аралашмаларининг HCl билан ўзаро кимёвий таъсири ва ПВХ дегидрохлорланиш тезлигини камайтиришга омил бўладиган лабил хлор атомлари билан металл карбоксилатнинг ўзаро таъсири натижасида синергик таъсир кўрсатиш механизми деб изоҳланади (5-расм).



5-расм. ПВХ термик дегидрохлорланиш тезлигини Т-маҳсулотни  $Me^{+2}$  карбоксилатларига боғлиқлиги: Са (1), Ва(2), Рb (3), Са-Рb (4), Ва-Рb (5). 448 К, N<sub>2</sub> оқимида.

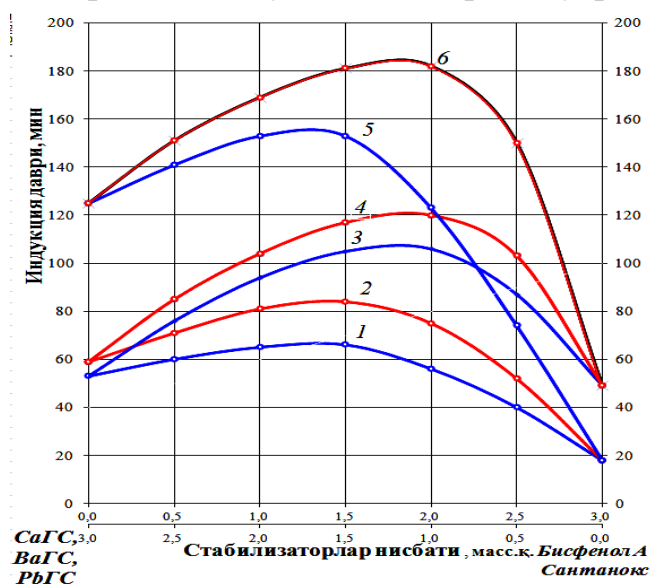
Т-маҳсулотнинг  $Me^{+2}$  карбоксилатининг ПВХ стабилизациясида таъсир механизми қуйидагича ифодаланиши мумкин:



Аралаш стабилизаторларнинг таъсири Т-маҳсулотни Ва-Рb (Са-Рb) металл карбоксилатларининг синергик таъсирига асосланади, металл карбоксилатлари, металл ионининг комплекс ҳосил қилиши сабабли ҳаракатланувчи хлор атоми билан алмашиниш реакциясига киради (1). 1-реакция натижасида ҳосил бўлган Ва (Рb) хлоридлар Т-маҳсулотининг

металл карбоксилати (2) билан ўзаро таъсирлашади, натижада дастлабки Ва (Pb) карбоксилат қайта тикланади (регенерациялашади). Бу реакция Ва (Pb) хлоридларнинг дестабиллашган таъсирини блоклайди ва натижада ажралиб чиқадиган HCl боғланиши 3-реакция бўйича амалга ошади.

*ПВХ термооксидланиш ингибирлаш синергизмини ГС Me<sup>+2</sup> карбоксилатлари ва саноат антиоксидантлари иштирокида ўрганиш.* Винилхлорид полимерининг термооксидланишидаги асосий эътибор қуйидаги бинар системаларига қаратилди: ГС Са тузи - бисфенол А; ГС Ва тузи - бисфенол А; ГС Рb тузи - бисфенол А; ГС Са тузи - сантанокс; ГС Ва тузи - сантанокс; ГС Рb тузи - сантанокс. Стабилизаторлар аралашмасидан фойдаланиш полимернинг термостабилизациясини сезиларли даражада ошишига олиб келади ва бу кўрсаткич алоҳида ишлатиладиган стабилизаторлар таъсири йиғиндисидан ~ 3,5 баравар кўпдир. Стабилизацияланган намуналар учун ПВХ дан HCl ажралиб чиқишнинг "индукция даври" кўрсаткичи бўйича максимал таъсир ўрганилган бирикмаларнинг маълум нисбатларига тўғри келди (6-расм).



6-расм. ПВХдан HCl ажралиб чиқиш индукция даврини стабилизатор аралашмаси таркибига боғлиқлиги: ГС нинг Са (1), Ва (2) тузлари + бисфенол А; ГС Са (3), Ва (4), Рb (6) тузлари + сантанокс; ГС Рb (5) тузлари + бисфенол А, ҳавода, 453 К

Тадқиқот натижалари бўйича 2:1 нисбатда 3 масса қ. иборат стабилизаторларнинг умумий концентрациясида "таркиб - индукция даври" эгри чизигидаги максимал қиймати ГС Рb тузи - сантанокс учун 184 мин, ГС Ва тузи - сантанокс учун 122 мин, ГС Са тузи – сантанокс композицияси учун эса 108 минутга тўғри келди. Ўрганилган бирикмаларнинг оптимал нисбати билан ГС Рb тузи - сантанокс аралашмаси учун максимал индукцион даври кузатилди ~ 1,5; мазкур кўрсаткич алоҳида олинган стабилизаторларга нисбатан 3,7 мартта юқоридир. Ҳисоблашлар натижаси ГС Рb тузи - сантанокс аралашмаси учун амалий синергизм ( $S_{np}$ ) қиймати 1,46 га, синергизм эффекти эса (S) 0,87 га тенг эканлигини кўрсатди.

Металл тузларини сантанокс аралашмаларидан фарқли даражада, бисфенол А аралашмалари учун максимал синергик таъсири 1:1 нисбатида кузатилади. Ўрганилган бирикмалар аралашмасини кўрсатилган нисбатида индукция даврининг кўрсаткичи ГС Рb тузи - бисфенол А учун 155 мин, ГС

Ва тузи - бисфенол А учун 84 мин, ГС Са тузи - бисфенол А 66 мин, амалий синергизмнинг юқори қиймати ( $S_{np}$ ) эса ГС Ва тузи - бисфенол А аралашмаси учун тавсифли бўлиб, бу кўрсаткич 1,0 га тенг, синергизм таъсирни (S) ҳисоблашдаги қиймати 1,42 га тенг бўлди.

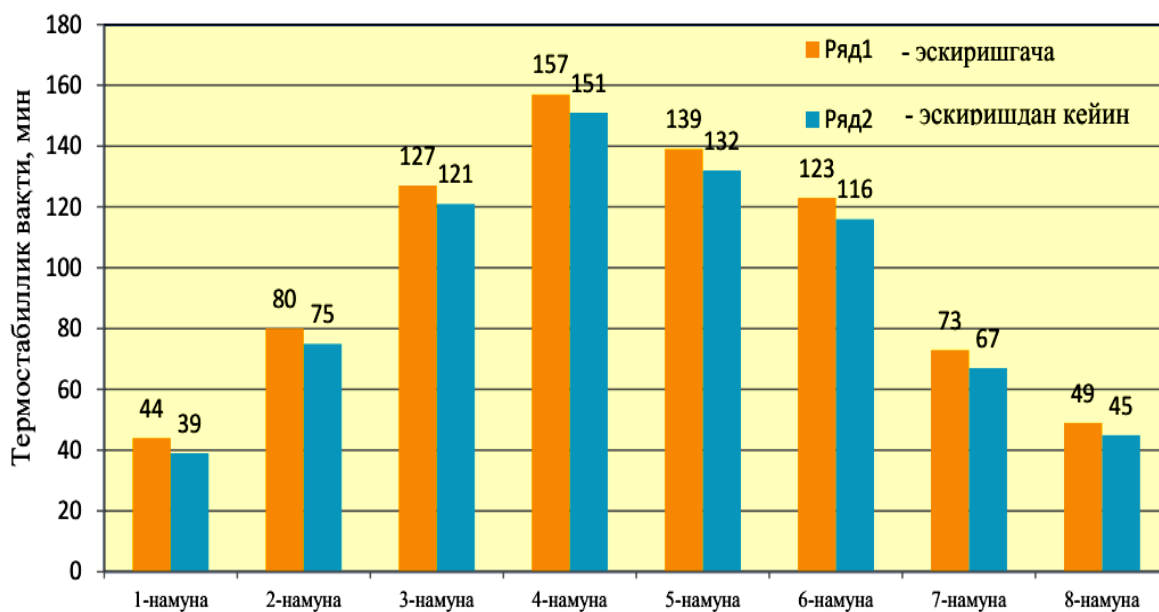
Таҳлил натижаларига кўра, ўрганилган барча ҳолатларда синергик таъсир кузатилди, ГС металл карбоксилатларининг феноллар билан аралашмасидаги синергизми, ҳосил бўладиган фаол радикалларнинг рекомбинациясига боғлиқ бўлиб, натижада фенол молекуласининг кўп марта полимер оксидланиш занжир узилишида иштирок этади, шу билан бирга, ГС тузларининг S-тутган бирикмалар аралашмасинининг фаоллиги юзага келишига сабаб, ҳосил бўлган гидропероксидларни радикалсиз механизм бўйича деструкцияни тўхтатиш орқали тармоқланган занжирларни узишда иштирок этадиган стабилизаторлар арашмасининг синергизмига боғлиқдир, ва бу олиб борилган тадқиқот натижаларига мос келади. Шунинг таъкидлаш керакки, барча ҳолатларда ГС  $Me^{+2}$  алоҳида ўринга эга бўлиб, полимер композициядан ажралиб чиқадиган HCl ни акцептирлайди. Бундан ташқари, ГС таркибидаги мавжуд полифенол бирикмалари ПВХ нинг юқори ҳароратдаги термостабилизация таъсирини кучайтиради.

*ХПЭ термоласти ва ХСПЭ эластомерининг термостабилизациясида ГС Са тузи ва эпоксид бирикма аралашмасининг комбинирланган синергик таъсири.* Эксплуатация шароитига кўра хлорланган полиэтилен (ХПЭ) ва сульфохлорланган полиэтилен (ХСПЭ) асосидаги маҳсулотларнинг аксарияти термооксидланиш деструкцияси натижасида ранг-, термик стабиллиги, физик-механик хусусиятларига кўра ўрнатилган талабларга жавоб бермайди, шунинг учун ГС Са тузи, эпоксидланган олигомер изобутилен (ЭОИ) ва уларнинг аралашмалари 1: 2 ÷ 2: 1 нисбатдаги ингибиторлик самарадорлиги ўрганилди. Натижада, ГС нинг Са тузлари ХПС таркибида 2,0 масс.қ. бўлганда ЭОИ (89 мин) термостабиллик вақтини ошишига олиб келади. Компонентлар нисбати 1: 1 ва ГС Са тузларининг 2,0 масса қ. миқдори ва ЭОИ билан композициянинг ранг кўрсаткичи ва эластиклигини сақлаган ҳолда, термик барқарорликнинг энг юқори натижасини (180 минут) берди.

ЭОИ:ГС нинг Са тузи 1:1 нисбатда бўлганда ХСПЭ термик стабилизацияда энг яхши натижалар кузатилади - 157 мин тенг (7-расм, намуна № 4). ЭОИ:ГСнинг Са тузларини 1:2 дан 2:1 гача нисбатида термостабилизация вақти сезиларли даражада ошиши кузатилди, натижада бу термостабиллик вақтини 1,6 - 3,2 баравар ошириш имконини беради. Аралашма нисбатларини ўзгартириш мақсадга мувофиқ эмас, чунки синергик таъсир сезиларли даражада камаяди ва бу ҳолат индивидуал стабилизаторларга солиштириш натижасида кўринади.

Стабилизаторлар аралашмасини термостабилизациялаш механизмида эпокси бирикмалардаги қўш боғлар полимер макромолекуласидаги фаол марказларн блокировка қилиши натижасида ҳамда ГС нинг Са тузи таъсирининг қонуниятлари эса ажралиб чиққан агрессив галлоид бирикмаларни акцептирлаш механизми қонуниятлари билан изоҳланади.





7-расм. ХСПЭ эластомер композицияси намуналарининг эскиришидан олдин ва кейинги термостабиллик вақти, ГС Са тузи миқдори (1) + ЭОС (2) масс.қ., намуналар №1-0+2,00; №2-0,34+1,66; №3-0,66+1,34; №4-1,00+1,00; №5-1,34+0,66; №6-1,64+0,34; №7-2,00+0; №8-0+3,00

ГС нинг ПИЦ билан таъсири асосидаги маҳсулотлари, ГС нинг металл карбоксилатларини лоқ-бўёқ материалларида сиккатив компонент сифатида ўрганиш ва қўллаш. ГС билан ПИЦ системаларида термо- ва кимёвий чидамли қопламалар ишлаб чиқилди, уларнинг кинетикаси ва ҳосил бўлиш механизми ўрганилди, оптимал реакция шароитлари ва реактивларнинг концентрацияси аниқланди. Ушбу маҳсулот учун қўлланиладиган меъёрий талабларга мос эксплуатацион кўрсаткичлари бўйича материалнинг физик, механик ва коррозияга қарши хусусиятлари ҳар томонлама тадқиқ этилди.

Диссертация ишининг **“Ишлаб чиқилган полимер материалларнинг технологик ва физик-механик хоссаларини ўрганиш”** деб номланган тўртинчи бобида ПВХ полимер композицияларида маҳаллий минерал хомашёнинг гидрофобланишнинг ресурстежамкор ва экологик хавфсиз технологияси ва уларнинг хоссалари келтирилган бўлиб, полимер системаларнинг пластификациялаш жараёни математик моделлаштириш усули орқали ўрганилган.

Полимер системаларига қўшимча-тўлдирувчи модда сифатида – гидрофобланган шорситни олиш усули. Шорсит полимер материаллар учун тўлдирувчи сифатида қўлланилди, у табиий маҳсулот бўлиб, майдаланган кукунгача қайта ишланди, унинг гидрофобланиши учун 40-50% гача ёғ кислотали таркибга эга бўлган ГС ишлатилди.

Шорситни гидрофоблаш жараёни “Henshel” фирмасининг технологик асбоб-ускунаси – 750 айл/мин гача бўлган аралаштиргичда амалга оширилди. Жараён икки босқичда кетади, биринчи босқич - тўйинган гидрофобланиш, иккинчиси - тўлдирувчи заррачаларнинг максимал намланиши, бу полимер



материалларни қайта ишлашда бир хилликни таъминлайди, намланишини тўхтатади ва технологикликни яхшилайдди.

*Тўлдирилган ПВХ композицияларининг хоссаларини ўрганиш ва уларни полимерлар пластификациялашнинг айрим назариялари билан таққослаш.* ПВХ таркибидаги ГС миқдори ошиши электр чидамлиликини ва солиштирма ҳажмли электр қаршилиги пасайишига олиб келади, композиция таркибидаги ГС мавжудлиги ва ошиб бориши макромолекулалар орасидаги пластификацияланиш жараёнлари билан изоҳланади, бу полимернинг шишаланиш ҳароратини пасайтириш имконини беради. Зичлик ва физик-механик хоссалари ўзгаради, бунинг сабаби ГС нинг полимер макромолекулаларига таъсири билан тушинтирилади. Узилишдаги мустаҳкамлик чегари пасаяди, узилишдаги нисбий деформация эса ошади, бу ўзгаришлар ГС таъсиридаги макромолекулалар ориентациясининг фаоллашганлигини кўрсатади.

Белгород бўр ва гидрофобланган шорситни тўлдирувчи сифатида фойдаланилганда, қовушқоқликнинг ўсиш даражаси Гут-Смолвуд қонунидан келиб чиқадиган даражадан юқори бўлади, бу тўлдирувчи заррачалари атрофида полимернинг адсорбцияланган қатлами ҳосил бўлиши натижасида тўлдирувчининг самарали улушини кўпайишига олиб келиши билан изоҳланади.

ПВХ композициясининг таркибий рецептураларини оптималлаштириш мақсадида, композициялар таркибига бир қатор саноат компонентлари ва ГС, Т-маҳсулотининг металл карбокситлати ҳамда гидрофобланган шорсит тўлдирувчиси таъсирини кўрсатувчи, пластификациялаш жараёнининг математик моделлаштириши қўлланилган.

Диссертациянинг бешинчи боби **“Кўп мақсадли самарали полифункционал ингредиентлардан фойдаланган ҳолда полимер материалларни олиш”**га бағишланган. Қаршитермопласт заводи (ШГХК) рецептураларда ишлатиладиган Белгород бўр ўрнига ишлаб чиқилган гидрофобланган шорсит қўлланилган. Ўзининг технологик хоссалари бўйича стандарт рецептурадан юқори гидрофобланган шорситдан фойдаланиб, ПВХ композициялари учун бир қатор рецептуралар ишлаб чиқилган ва ишлаб чиқаришга жорий қилинган (3-жадвал).

Тошкент резина техник маҳсулотлари заводининг “Кафолат-резина” АЖ ишлаб чиқариш шароитида саноатда қўлланиладиган кальций стеаратини ГС нинг Са тузлари билан алмаштириш орқали СКФ-32 асосидаги резиналарнинг физик-механик хоссалари ва термик таъсирга чидамлилиги ўрганилган. Таркибида ГС Са тузи сақлаган СКФ-32 асосидаги резиналар стандарт намунага солиштирганда узилишдаги мустаҳкамлик чегара, қаттиқлиги, узилишдаги нисбий чўзилувчанлик кўрсаткичлари стандарт намуналаридан кам эмаслиги аниқланди. Стабилизация қилинмаган намуналар тажрибавий намуналарга солиштирганда мустаҳкамликнинг пасайиши ва нисбий чўзилишнинг ошиши пластификация жараёнига хос бўлган ҳолат бўлиб молекулалараро ўзаро таъсирнинг пасайишига боғлиқдир.

## ПВХ композициясининг технологик хоссалари

№	Компонетларнинг номланиши ва хоссалари	Рецепт, масс.қ.							
		Стандарт	1	2	3	4	5	6	7
1.	ПВХ С-7058М	100	100	100	100	100	100	100	100
2.	Белгород бўри	3,86	3,86	1,93	1,0	-	-	-	-
3.	ТОСС	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4.	ВМР-9-1	2,0	1,0	2,0	1,5	1,5	1,0	0,5	0,5
5.	Стеарин кислотаси	0,15	0,15	0,15	0,15	-	-	-	-
6.	Т-маҳсулотини Са тузи	-	1,0	0,5	1,0	1,0	1,2	1,5	1,7
7.	Гирофобланган шорсит	-	-	1,93	2,86	3,86	3,86	3,86	3,86
8.	ГС	-	-	-	-	-	1,0	1,5	2,0
1.	Пластификация вақти, мин	17	6	15	7	9	10	12	8
2.	Суюқланмани оқувчанлик кўрсаткичи, г/10 мин	0,3	0,2	0,1	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
3.	Термостабиллик мин, 463 К	45	65	60	62	66	60	63	66

ГСнинг N-тутган олигомерик бирикмаларидан фойдаланган ҳолда наирит каучуги КР-50 асосида вулканизатлар олинди. Тадқиқот натижалари шуни кўрсатдики, термик эскиришидан сўнг резиналарнинг физик-механик хоссалари стандарт кўрсаткичлар даражасида қолмоқда. ГСФДА киритилгандан сўнг вулканизатларнинг термик эскиришига чидамлилигининг ошиши термостабилизатор таркибида ингибирловчи функционал фаол гуруҳлар мавжудлиги билан изоҳланади.

ГС  $Me^{+2}$  карбоксилатлари ва Т-маҳсулоти наирит КР-50 хлоропрен каучуги учун вулканизатор агент сифатида ўрганилди. Тадқиқот натижалари наирит КР-50 ни ГС металл карбоксилатлари ва Т-маҳсулот билан вулканизациялашнинг кинетик қонуниятлари бир хил эканлигини кўрсатди. Карбоксилат бирикмаларидаги катионларнинг табиати резиналарнинг хоссаларига сезиларли таъсир кўрсатиши ва бир зарядли катион тузлари икки зарядли катион тузларига нисбатан вулканизатларнинг мустаҳкамлик кўрсаткичи паст бўлиши аниқланди. Резина аралашмаларида ГС Mg ва Zn тузларидан фойдаланиш натижасида ўзаро кўндаланг боғларнинг энг юқори концентрация қиймати эришилади, физик-механик хоссалари яхшиланади ва резина қоришмасини муддатидан олдин вулканизациянинг рўй бериши олди олинади.

Диссертациянинг “**Яратилган полимер композицион материалларни ишлаб чиқаришнинг техник - иқтисодий жиҳатлари**” деб номланган олтинчи бобида гидрофобланган шорсит ва ГС Са тузлари учун термостабилизаторлари билан профилли ПВХ композицион материалларини серияли ишлаб чиқаришнинг иқтисодий ҳисоблашлари кўрсатилган.

Гидрофобланган тўлдирувчи шорсит ва термостабилизатор ГС Са карбоксилатлари билан профилли ПВХ композицион материалларнинг, шунингдек, модификацияланган ишлаб чиқаришнинг иккиламчи маҳсулотлари бўлган Т- маҳсулот металл карбоксилатлари асосидаги

термостабилизатор билан полимер канализацион қувурларининг серияли ишлаб чиқаришнинг иқтисодий самарасининг ҳисоблашлари амалга оширилган.

## ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор юқори самарали стабилизатор-антиоксидантлар сифатида қўлланиладиган госсипол смоласи ва Т-маҳсулоти асосидаги  $Me^{+2}$  карбоксилатлари ва уларнинг *N*-тутган олигомер бирикмалари, госсипол азометинлари, шунингдек, полимер композицион материаллари учун кенг қамровли кимёвий қўшимчалар олишдаги тадқиқотларнинг илмий асослари ҳар томонлама тадқиқ қилинди ва ривожлантирилди.

2. Термопласт ва эластомерларнинг термооксидланишида госсипол азометинларнинг ингибирлаш механизми ва кинетик қонуниятлари ўрганилди. Госсиполнинг барча азометинлари госсиполга нисбатан юқори ингибирловчи таъсирни намоён қилиши кўрсатилди. Госсипол азометинларнинг функционал гуруҳлари ( $-OH, >C=O, =CH-NH-, -Me-$ ) ва амин ўриндошининг термостабиллашган фаоллиги полимер табиатига боғлиқлиги аниқланди. Самарали - ди (о-оксифенилимино) госсипол иштирокида, III оксидланишининг индукцион даври стабилизацияланмаганига нисбатан  $\sim 13$  баравар ошиши ва парчаланишнинг бошланиш ҳарорати  $\sim 35$  град га кўтарилиши ёки госсипол ди-(сулфанил кислотанинг  $-Na$  тузи)- иштирокида СКФ-32 каучуқининг масса йўқотиш кўрсаткичи  $\sim 12$  мартагача камайиши ва парчаланишнинг бошланиш ҳарорати  $\sim 30$  град ошиши аниқланди.

3. Илк бор полиолефин системаларида термооксидланиш деструкциясига госсипол структурасида турли ҳолатларда боғланган гидроксил гуруҳларининг ингибирлаш фаоллигининг самарадорлиги экспериментал аниқланди ва госсипол молекулаларидаги 1,1' ҳолатда гидроксил ва карбонил гуруҳлари ингибирлаш хусусиятни намоён қилмаслиги кўрсатилган. Натижада, госсипол асосида самарали стабилизаторлар олиш мақсадида, госсипол гидроксил гуруҳларнинг 1,1' ҳолатида, шунингдек, карбонил гуруҳлари бўйича кимёвий реакцияларни ўтказиш мақсадга мувофиқлиги исботланган.

4. Ишлаб чиқаришнинг техноген маҳсулотлари асосида  $Me^{+2}$  карбоксилатлари ва *N*-тутган олигомер полифункционал бирикмалар олишнинг ресурстежамкор, чиқиндисиз, бир босқичли усуллари ишлаб чиқилган. Юқори унумга эга маҳсулот ишлаб чиқаришни таъминлайдиган оптимал синтез шароитлари аниқланди ва стабилизаторларнинг полифункционаллик хусусиятлари ўрганилди. ПВХ, СКФ-32, наирит КР-50, ХСПЭ композицияларнинг технологиклиги, физик-механик хусусиятлари, динамик термостабиллиги ҳар томонлама яхшиланиши, *HNal* ажралиши индукцион даврнинг ошиши, ўрганилган полимерларнинг термик ва термооксидланишдаги дегидрогалогенланиш тезлиги камайиши тасдиқланди.

5. Илк бор саноатда ишлаб чиқилган ва қўлланиладиган антиоксидант стабилизаторлар аралашмалари билан полимерлар ва эластомерлар (ПВХ, ХПЭ, ХСПЭ, СКФ) термостабилизациясининг синергик таъсири бўйича тадқиқотлар ўтказилиб экспериментал аниқланди. Госсипол азометинларнинг *P*-, *S*-тутган саноат антиоксидантлари билан  $GS Me^{+2}$  карбоксилатларнинг минимал таркибий қисмларида термостабилизация синергизмининг фаоллиги топилди ва кузатилган синергик таъсир индивидуал стабилизаторларининг таъсир йиғиндисидан 1,5-3,7 баравар юқоридир.

6. Ўрганилган стабилизаторларнинг полимерда терлаш, учиши жараёни ва нисбий қовушиш каби жараёнлари ўрганилди. Госсипол азометинлари, хусусан, ди (*m*-фенилендиамин) госсиполнинг фторкаучук билан юқори қовушиш даражаси аниқланди. Ушбу таъсир, пайвандланган амин типигаги стабилизаторларнинг хоссаларини намоён қиладиган каучукнинг макромолекулали занжирлари билан фаоллиги бўйича реакцион қобилиятга эга бирламчи  $-NH_2-$  гуруҳлари билан боғлиқлидир.

7. КР-50 наирит каучукининг вулканизатор агентлари сифатида *GS* ва *T*-маҳсулотнинг олигомер металл карбоксилатларини қўлланилишидаги янги имкониятлари аниқланди. Олинган вулканизаторларнинг мустаҳкамлик кўрсаткичларига катионнинг табиати сезиларли таъсир кўрсатиши ва *T*-маҳсулотнинг *Mg*, *Zn* ва  $GS Mg$ ,  $Zn$  карбоксилатларини қўллаш ҳисобига юқори физик-механик кўрсаткичларга эришилиши аниқланди.

8. Янги олигомер кимёвий қўшимчалар асосида парда ҳосил қилувчи материаллар ва электр кабел ҳимоя қопламаси учун компаундлар ишлаб чиқилди. *GS* билан ПИЦ ситемаларида термо- ва кимёвий барқарор қопламалар яратилди, уларнинг кинетикаси ва ҳосил бўлиш механизми ўрганилди, реакциянинг оптимал шароитлари, таъсирлашадиган моддаларнинг концентрацияси аниқланди, ҳамда маҳсулотларнинг физик-механик ва коррозияга қарши хусусиятлари ҳар томонлама ўрганилди.

9. Олинган олигомер полифункционал кимёвий қўшимчалар ёрдамида термопластик, эластомер композицион материаллар ишлаб чиқилди, уларнинг технологик, физик-механик хоссалари ўрганилиб, хоссалари мажмуи бўйича саноат аналогларидан қолишмаслиги аниқланди.

10. Гидрофобланган тўлдирувчи шорсит ва термостабилизатор *GS Ca* тузи билан профилли ПВХ композицион материалларнинг серияли ишлаб чиқаришнинг техник-иқтисодий ҳисоблашлари ўтказилди, натижалари бўйича:

ишлаб чиқилган самарали кимёвий қўшимчалар ва улардан фойдаланиш рецептуралари “Қаршитермопласт” Шўртан газ-кимё мажмуаси полимер материаллар (ПВХ) ва улардан тайёрланган маҳсулотларни барқарорлаштириш учун ишлаб чиқаришга жорий этилди;

полимер материаллари - 152,4 тонна профил маҳсулоти ва 7,2 тонна ПВХ канализация қувурлари ишлаб чиқарилди. Ишланмаларни жорий этишдан олинган иқтисодий самара 2021 йил нархларида қайта ҳисоб-китобларга кўра 45 минг АҚШ долларини ташкил этди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

---

**ТАШКЕНТСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ХИМИКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**МИРВАЛИЕВ ЗОИД ЗОХИДОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ, ЭКОЛОГИЧЕСКИ  
БЕЗОПАСНЫХ ХИМИКАТ-ДОБАВОК К ПОЛИМЕРНЫМ  
МАТЕРИАЛАМ, ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**

02.00.14 – Технология органических веществ  
и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

**Ташкент-2021**

**Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована Высшей аттестационной комиссией при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2021.3.DSc/T452**

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного Совета по адресу [www.tktiti.uz](http://www.tktiti.uz) Информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)

**Научный консультант:**

**Джалилов Абдулахат Турапович**  
доктор химических наук, академик

**Официальные оппоненты:**

**Мухитдинов Баходир Фахриддинович**  
доктор химических наук, профессор

**Кодиров Тулкин Жумаевич**  
доктор технических наук, профессор

**Каримов Масъуд Убайдулла угли**  
доктор технических наук, с.н.с.

**Ведущая организация:**

**Национальный университет Узбекистана**

Защита состоится «28» декабря 2021 г. в «10<sup>00</sup>» часов на заседании Научного совета DSc.16/30.12.2019.T.87.01 при Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии по адресу: 111116, Ташкентская область, Ташкентский район пос. Ибрат п/о Шуробазартел: +99895-199-22-43, e-mail: [ooo\\_tniixt@mail.ru](mailto:ooo_tniixt@mail.ru).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии за № 13 с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (111116, Ташкентская область, Ташкентский район пос. Ибрат п/о Шуробазар). Тел.: +99895-199-22-43, e-mail: [ooo\\_tniixt@mail.ru](mailto:ooo_tniixt@mail.ru).

Автореферат диссертации разослан «16» дек 2021 года  
(реестр протокола рассылки № 13 от «16» дек 2021 года.

  
**Джалилов А.Т.**  
Председатель научного совета по  
присуждению ученой степени, д.х.н., академик  
**Ширинов Ш.Д.**  
Ученый секретарь научного совета по  
присуждению ученой степени, PhD т.н.  
**Бекназаров Х.С.**  
Председатель научного семинара при научном  
совете по присуждению ученой степени, д.т.н., профессор.

## Введение (аннотация диссертации доктора наук (Dsc))

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время в мире расширяется производство технических, строительных, медицинских и бытовых товаров в качестве различных конструкционных материалов из полимеров, при этом упаковочная продукция составляет около 40% производимых полимеров. Для обеспечения длительной непрерывной, безопасной и безотказной эксплуатации продукции, изготовленной из полимеров - пластмассы, резины и лакокрасочных материалов, и прогнозирования физико-химических изменений, которые могут произойти во время эксплуатации, научно обоснованный правильный выбор состава химических добавок в исходном процессе производства имеет огромное значение.

В мире проводятся научные исследования в области поиска веществ в качестве специальных химических добавок к полимерным материалам и технологии их получения. В этом направлении получение ресурсосберегающих и экологически безопасных химикат-добавок к полимерным материалам в качестве эффективных стабилизаторов и антиоксидантов, применяемых для повышения термической стойкости полимерных материалов, установление зависимости между их строением и видами проявляемых ими активностей с учетом возможных ингибирующих эффектов имеет большое значение.

В Республике достигнут ряд научных и практических результатов по созданию, производству и применению высокоэффективных ресурсосберегающих химических добавок к полимерным материалам на основе местного сырья. В Стратегии действий по развитию Республики Узбекистан определены задачи в этом направлении - «модернизация и диверсификация промышленности путем перехода на новый уровень качества по быстрому развитию производства готовой продукции с высокой прибавочной стоимостью на основе глубокой переработки ресурсов местного сырья, высокотехнологических сфер переработки, определены важные задачи<sup>1</sup>». В связи с этим, большое значение приобретает разработка новых технологий получения ресурсосберегающих и экологически безопасных химикат-добавок к полимерным материалам с эффективным применением техногенных продуктов масложирового и химического производства.

В результате производство таких инновационных продуктов, как отечественные термостабилизаторы-антиоксиданты, используемые для повышения термической стойкости полимерных материалов, являющихся конкурентоспособными на внешнем и внутреннем рынке, имеет высокую актуальность и востребованность.

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 07.02.2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25.10.2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и Постановлением Президента Республики Узбекистан 4 октября 2019 года № ПП-4477 «Об утверждении стратегии по переходу Республики Узбекистан на «Зеленую» экономику на период 2019-2030 годов», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации<sup>2</sup>.** Научные исследования, направленные на получение и внедрение новых органических химических добавок к полимерным материалам, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе Centre for Polymer and Material Technologies, Ghent University (Бельгия), Chonnam National University (Южная Корея), Corporation, Lowell Массачусетс (США), Department of Specialization in Health and Environment Technologies, Duzce University (Турция), Chemical ResearchCentre, Hungarian Academy of Sciences (Венгрия), Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences (Китай), Hybrid Polymers Research Group, Polymer Electronics Research Centre, University of Auckland (Новая Зеландия) и в ряде российских научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях.

В результате исследований, проведённых в мире по получению новых стабилизаторов-антиоксидантов и изучению механизма их действия, получен ряд научных результатов, в том числе: проведены статистические анализы влияния антиоксидантов на термоокислительную стабильность АБС пластика (Бельгия); осуществлена термостабилизация нанокompозита на основе полиолефинов (Венгрия); разработаны синергические смеси на основе сульфадиазина лантана для термостабилизации ПВХ (Китай); синтезированы антиоксидантные мономеры на основе стерических затруднённых фенолов,  $\alpha$ -токоферолов, фосфитов, которые применены в полимерных материалах (США); синтезированы синтетические полимеры с антиоксидантными свойствами (Новая Зеландия); разработаны новые технологии N-, P- и S-содержащих стабилизаторов и доказаны научные основы сольватации и

---

<sup>2</sup> Обзор по теме диссертации разработан на основе зарубежных: <https://www.ugent.be/ea/match/en/research/cpmt.htm>; <http://www.vstu.ru>; <https://kbsu.ru>; <https://www.kstu.ru>; <https://www.bashedu.ru/ru>; <https://en.duzce.edu.tr>; <http://english.nimte.cas.cn>; <https://www.auckland.ac.nz/en.html>; <https://www.belstu.by> <http://biochemphysics.ru>; <https://mta.hu>; <https://international.jnu.ac.kr/user/indexMain.action> siteId international; <https://www.lowellma.gov>; и других источников.



«эхо» стабилизации пластифицированных ПВХ, а также на основе производных азометинов созданы ингредиенты полифункционального действия (Россия);

В мире по деструкции и стабилизации полимеров, а также по синтезу специальных химических добавок полимерных материалов, по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: ингредиенты на основе производных азометинов полифункционального действия, синтез олигомерных антиоксидантов, технология получения привитых антиоксидантов, ресурсосберегающая технология по получению карбоксилат металлов на основе жирных кислот, новые способы получения ингибиторов полифункционального действия, капсулированные модификаторы для эластомеров, эффективные синергические смеси на основе двух и более стабилизаторов и антиоксидантов, технологии получения стабилизаторов на основе природных ресурсов.

**Степень изученности проблемы.** В мире научным исследованиям по деструкции и стабилизации полимеров, а также по синтезу специальных химических добавок полимерных материалов были посвящены работы А.С.Кузьминского, Н.М.Эмануэля, N.Grassi, П.А.Кирпичникова, Г.Е.Заикова, В.Я.Шляпинтох, Ю.А.Шляпникова, К.С.Минскера, М.А.Аскарова, А.Т.Джалилова, А.К.Микитаева, М.К.Асамова, И.А.Новакова, Б.Ф.Мухиддинова, Н.А.Мукменевоу, Е.Н.Черезова, М.М.Мурзаканова, L.Wang и др.

Развитие исследований по созданию стабилизаторов-антиоксидантов для широкого спектра полимерных материалов основано на изучении органических соединений, ингибирующих термоокислительную деструкцию полимеров благодаря функционально-активным  $-\text{OH}$ ,  $> \text{C}=\text{O}$ ,  $=\text{CH}-\text{NH}-$ ,  $-\text{Me}$ -группам и N-, P-, S-содержащим элементоорганическим соединениям, проявляющим высокую эффективность действия.

Последними достижениями в этом направлении являются высокоэффективные ингредиенты комбинированного действия класса азометинов - азометинфенилмеламин, N-(3-феноксифенил)-N-фенилметанимин, 4(фенилметиленамино)фенол, а также новые технологии по синтезу моно- и смешанной соли карбоксилатов  $\text{Me}^{+2}$  на основе высших жирных кислот, которые успешно внедряются в производство.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование проводилось в рамках развития научно-исследовательских работ и проектов по плану Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии по гранту ПЗ-201709268 «Разработка добавок (стабилизаторов) для производства полиэтиленовых пленок для теплиц с целью продления срока эксплуатации с одного до трех лет», а также в рамках инновационного и хозяйственного договора на тему «Разработка новых составов полимерных материалов на основе ПВХ композиции с малым содержанием свинец-содержащих соединений с целью получения изделий для водоснабжения».

**Целью исследования** является разработка ресурсосберегающих и экологически безопасных химикат-добавок, применимых в качестве стабилизаторов-антиоксидантов и наполнителей к полимерным материалам, и технологии их получения и применения.

**Задачами исследования является:**

разработка ресурсосберегающих и экологически безопасных химикат-добавок карбоксилатов металлов и азотсодержащих соединений в качестве эффективных стабилизаторов к полимерным материалам;

исследование закономерности термостабилизации термопластичных и эластомерных материалов в зависимости от химического строения азометинов госсипола и установление зависимости между их строением и видами проявляемых ими активностей с учетом возможных синергических эффектов, а также создание единого подхода к отбору соединений по их химической структуре;

исследование повышения эффективности действия и совместимости предложенных стабилизаторов с одновременным снижением их летучести, вымываемости и выпотевания в полимерных системах;

исследование синергического эффекта смешанных стабилизаторов на основе карбоксилатов металлов и азотсодержащих соединений на термоокислительную деструкцию полимеров;

разработка, исследование и изучение основных характеристик антикоррозионных пленкообразующих материалов и электроизоляционных компаундов с применением разработанных химикат-добавок;

исследование технических и технологических свойств, наполненных ПВХ композиций, химикат-добавками с учётом теории и процесса пластификации;

исследование инвестиционной привлекательности разработанных ресурсосберегающих и экологически безопасных химикат-добавок с учетом локализации производства, оценка их востребованности и технико-экономическое обоснование целенаправленного внедрения при получении полимерных композиционных материалов.

**Объектами исследования** являются госсипол, его метиловые эфиры и азометины, карбоксилаты  $Me^{+2}$  ГС и продукта-Т, олигомерные N-содержащие соединения ГС, антикоррозионные покрытия и компаунды на их основе, гидрофобизированный шорсит, классические стабилизаторы-антиоксиданты.

**Предметом исследования** является термостабилизация термопластов на основе ПЭ, ПП, ПВХ, ХПЭ и эластомеров на основе СКФ-32, СКФ-260, наирит КР-50, ХСПЭ, определение оптимальной концентрации ингибирования, механизм действия стабилизаторов, физико-химические, механические свойства полимерных материалов, а также плёнообразующих антикоррозионных материалов и компаундов.

**Методы исследования.** При выполнении диссертационной работы были использованы цифровые приборы для изучения процессов элиминирования HCl, HF в процессе термодеструкции полимеров,

хемилюминесцентный анализ, ЭПР-, ИК-спектроскопия, изотермогравиметрические и дифференциальный термический анализ, манометрическая установка по определению поглощения кислорода, а также технологические и физико-механические анализы.

**Научная новизна** исследования заключается в следующем:

подтвержден механизм действия ингибирования с азометиновыми группами с учётом научно обоснованного подхода к выбору компонентов на примере азометинов госсипола, применимых для широкого спектра полимерных материалов;

определены сравнительные показатели качественного и количественного анализа, определяющих ингибирующую активность гидроксильных групп в структуре госсипола на термоокислительную деструкцию в полиолефиновых системах;

доказаны кинетические закономерности и механизм ингибирования азометинов госсипола, и отмечено, что во всех случаях при выбранных условиях испытаний эффективность ингибирующей активности процессов термоокислительной деструкции полимеров механизм действия происходит за счёт групп аминного заместителя азометинов госсипола;

разработаны ресурсосберегающие и экологически безопасные химикат-добавки к полимерным материалам с использованием вторичных материальных ресурсов полифункционального действия, выявлены оптимальные условия процесса синтеза;

выявлены закономерности взаимосвязи технологических (индукционный период окисления, скорости термического и термоокислительного дегидрогалогенирования, и др.), эксплуатационных и специальных свойств полимерных (эластомерных) материалов в зависимости от типа и содержания химикат-добавок;

впервые установлены синергические эффекты механизма действия термостабилизации термопластов и эластомеров смесями на основе синтезированных и применяемых в производстве классических стабилизаторов – антиоксидантов.

**Практические результаты** исследования заключаются в следующем:

разработаны ресурсосберегающие и экологически безопасные полифункциональные химикат-добавки с применением вторичных материальных ресурсов полифункционального действия;

при использовании разработанных полифункциональных химикат-добавок достигнуто повышение термической стойкости полимеров на основе термопластичных и эластомерных материалов;

разработаны ресурсосберегающие и экологически безопасные химикат-добавки карбоксилатов металлов с эпоксиолигомерным стабилизатором для полимерных систем на основе ХПЭ и ХСПЭ с высокими термо-, цветостойкостью и физико-механическими характеристиками, обладающие комбинированным синергическим действием;

созданы технологии получения экологически безопасных наполнителей, полученных гидрофобизацией минерального сырья – шорсита, при замене не уступающих применяемому в производстве Белгородскому мелу по эксплуатационным, физико-механическим, термическим свойствам;

**Достоверность результатов исследования** подтверждается тем, что при идентификации полученных соединений были использованы современные физическо-химические методы, полученные результаты соответствуют теоретическим, разработанные технологии апробированы и внедрены в заводских условиях.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов, полученных при разработке полифункциональных химикат-добавок к полимерным материалам:

технические условия на изготовление канализационных труб ПВХ композиций утверждены Узбекским центром научных испытаний и контроля качества "UzTest" (TSh 46-149267741-01.2005). Данные технические условия дают возможность осуществлять эффективный контроль технологических процессов и качества выпускаемой продукции;

получен патент Федеральной службы по Интеллектуальной собственности Российской Федерации, выданный Роспатентом на изобретение «Антикоррозийный компаунд для защитного покрова электрического кабеля» (RU №2296788). В результате данное изобретение позволило расширить области производства антикоррозионных компаундов, предназначенных для нанесения защитных антикоррозионных покрытий при изготовлении кабелей;

полифункциональные олигомерные химические добавки внедрены в состав рецептуры резинотехнических изделий (Справка «Первого резинотехнического завода» от 10.12. 2021 г. за № 07-221830). В результате в рамках программы локализации были разработаны ингредиенты резиновых смесей на базе местного сырья;

Разработанные эффективные химикат-добавки многоцелевого назначения и рецептуры для их применения внедрены в производстве «Каршитермопласт» Шуртанского ГХК для стабилизации полимерных материалов (ПВХ) и изделий из них (Справка Шуртанского ГХК №15UM-054/178 от 26.07.2021 г.). В результате реализована разработка ресурсосберегающих и экологически безопасных химикат-добавок к полимерным материалам путем вовлечения в их производство крупнотоннажных технологических отходов.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано всего 45 научных работ. Из них 1 патента, 11 научных статей, в том числе 8 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 200 с.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** приведены актуальность и востребованность темы диссертации, цели и задачи исследования, соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, характеризуется объект и предмет исследования, изложены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта научная и практическая значимость полученных результатов, сведения о внедрении в практику результатов исследований и опубликованных работах.

Первая глава диссертации **«Современное состояние и направления развития рынка эффективных стабилизаторов и технологии их получения»** посвящена анализу закономерностей и механизма термоокислительной деструкции полимеров и ее ингибирования. Представлен обзор ассортимента стабилизаторов различных классов, в том числе полифункциональных олигомерных химикат-добавок в этом направлении. Приведен критический анализ достижений в области технологии синтеза термостабилизаторов для галоидсодержащих полимеров на основе карбоксилатов металлов и синергизм в многокомпонентных смесях стабилизаторов-антиоксидантов, позволяющий сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе диссертации **«Разработка ресурсосберегающей, безотходной технологии получения полифункциональных ингредиентов многоцелевого назначения»** приведены исследования по синтезу карбоксилатов  $Me^{+2}$  и N-содержащих олигомерных соединений, полученных путем конденсации вторичных технологических ресурсов с активными компонентами, каковыми являются карбоновые кислоты масложирового и химического производства. Разработаны полифункциональные ингредиенты целевого назначения, как составляющие полимерных композиционных материалов.

Синтез карбоксилатов  $Me^{+2}$  жирных и карбоновых кислот проводили методом одноступенчатой технологии, где в качестве исходного сырья применяли госсиполовая смола (ГС), техногенный продукт производства капролактама (продукт-Т) и окислы Ca, Ba, Cd и Pb металлов, вводимое количество которых рассчитывали по кислотному числу в ГС и продукте-Т.

В целом разработаны современные технологии, базирующиеся на новых подходах, целью которых является создание ресурсосберегающих, экологически безопасных одностадийных технологий получения карбоксилатов  $Me^{+2}$  на основе ГС и продукта-Т в массе при отсутствии растворителя.

Для определения оптимального времени реакции, и с целью выявления минимального кислотного числа реакционной массы изучены изменения

кислотного числа образующихся продуктов синтеза от времени продолжительности реакции в растворителях H<sub>2</sub>O, ДБФ.

Из рисунка 1 видно, что значение кислотного числа реакционной массы продуктов на примере ГС снижается от продолжительности времени реакции синтеза, в присутствии растворителя и его отсутствии, при этом процесс нейтрализации реакционной массы в водной среде протекает быстрее, чем в органическом растворителе. Высокое значение скорости нейтрализации системы в водных растворах в начальные минуты объясняется тем, что СаО, моментально вступая в реакцию с H<sub>2</sub>O, образует Са(ОН)<sub>2</sub>, ускорение ионообменной реакции и конверсия образования соли протекают необратимо.

Процесс нейтрализации образования соли ГС в массе протекает относительно умеренно, время продолжительности реакции в рассмотренных системах составляет 40-75 мин.

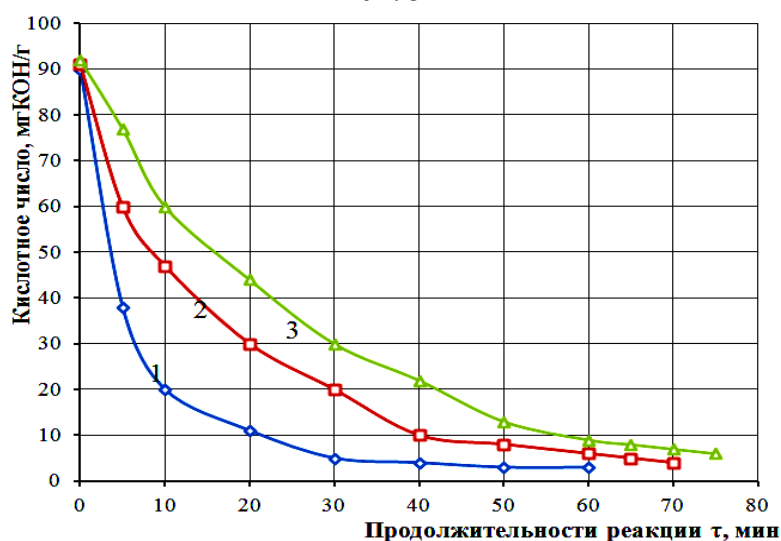


Рисунок 1. Изменение кислотного числа реакционной массы от времени с растворителями (1. H<sub>2</sub>O, 2. ДБФ) и без растворителя (3). Температура реакционной среды 383 К.

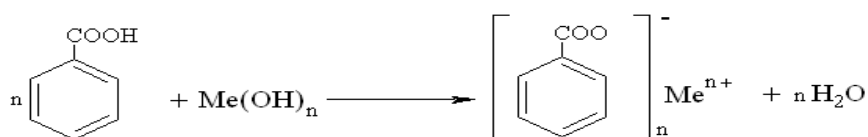
Образование солей ГС и продукта-Т изучены ИК– спектроскопическим методом, где наблюдаются характеристические полосы поглощения, свидетельствующие об образовании солей ГС и продукта-Т за счет замещения и образования новых групп.

Опираясь на исследования, где синтез солей ГС и продукта-Т осуществляли методом нейтрализации, т.е. взаимодействием ГС и продукта-Т с соответствующими оксидами металлов, и учитывая, что ГС и продукт-Т представляют собой смесь жирных и карбоновых кислот, схемы химических реакций можно представить следующим образом:

для соединений на основе ГС:



для соединений на основе продукта-Т:



где, Me – Na, Ca, Ba, Cd и Pb.

Для изучения эксплуатационных свойств продуктов исследованы термогравиметрические показатели: так, на примере производных ГС видно, что при температурах 303-773 К результаты подтверждают стойкость к терморазложению производных ГС (рисунок 2.).

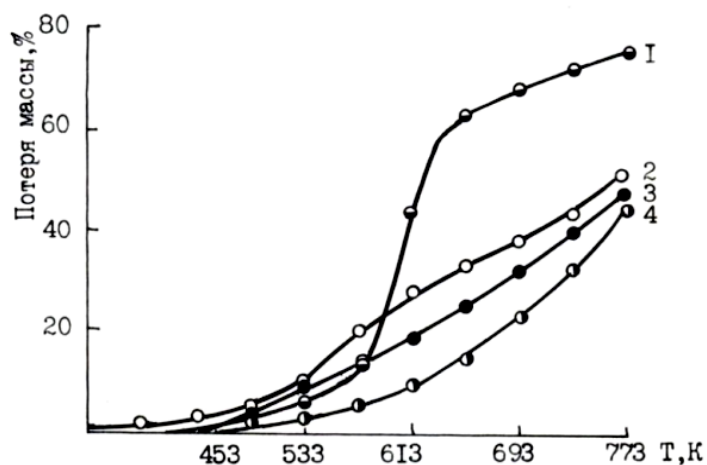


Рисунок 2. Зависимость потери массы стеарата кальция (промышленного) (1), ГС (2), продукта конденсации ГС с ди(м-ФДА) (3), Са соли ГС (4) от температуры.

Исследованы и предложены гибкие технологии получения олигомерных азотсодержащих термостабилизаторов и антикоррозионных покрытий на основе продуктов конденсации ГС аминсоединениями и полиизоционатом (ПИЦ). Всесторонне изучен синтез ГС с ЭДА и с другими аминами: водным раствором  $\text{NH}_3$ ; ГМДА; ГМТА; ди(м-ФДА); ПЭПА, ИК-спектроскопическим методом анализа исследованы их структуры и изучены физико-химические свойства.

В третьей главе диссертации «Исследование эффективности ингибиторов термоокислительной деструкции полимерных материалов», приводятся результаты экспериментов по антиокислительной активности функциональных групп госсипола и ее азометиновых производных на термоокислительную деструкцию полимеров и их закономерности. Исследована термостабилизация полимеров азометинами госсипола в сравнении с промышленными аналогами, индивидуальными и синергическими смесями термостабилизаторов-антиоксидантов на основе олигомерных производных ГС и продукта-Т и изучен их механизм действия в термопластах и эластомерах. Оценена совместимость и ингибирующий эффект действия предложенных химикатов-добавок в полимерных системах.

Для установления зависимости антиокислительной активности производных госсипола от их функциональных групп и строения, в качестве антиоксиданта полимеров подобраны образцы производных госсипола.

*Исследование закономерностей антиокислительной активности гидроксильных групп госсипола полиолефинов.* Экспериментально доказано, что замещение гидроксильных групп приводит к снижению активности в пропорциональной зависимости и, следовательно, чем больше степень замещения, тем меньше антиокислительные свойства у ПП.

На рисунке 3 представлены кинетические зависимости процесса поглощения кислорода при термоокислении исходного и стабилизированного ПП с госсиполом и его производными. Поглощение кислорода при

окислении исходного и термостабилизированного ПП видно, что для госсипола наблюдается высокая антиокислительная эффективность, причем при концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг госсипола в ПП наблюдается увеличения периода индукции до начала окисления достигает 38 мин и в дальнейшем сопровождается повышением скорости поглощения кислорода.

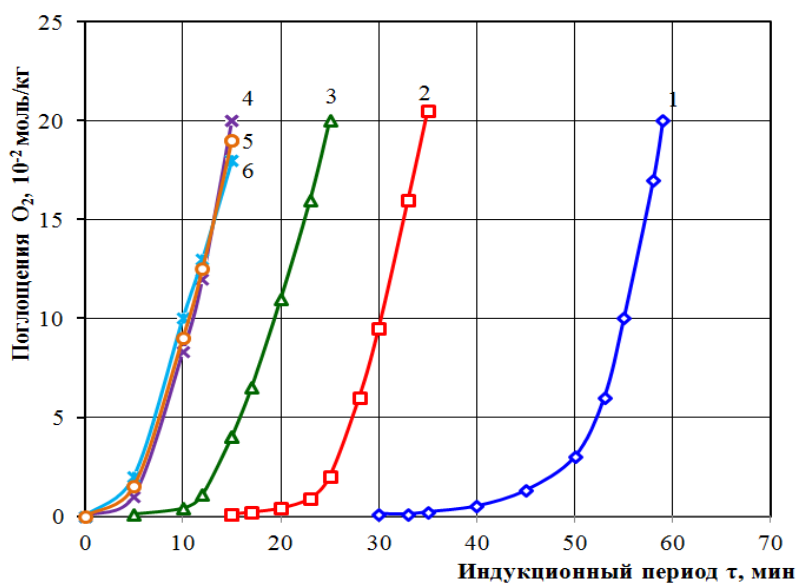


Рисунок 3. Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (6) и термостабилизированного ПП (1-5) при 473 К,  $P_{O_2}=300$  Тор. 1. Госсипол; 2. Диметилловый-; 3. Тетраметилловый-; 4. Гексаметилловый эфир госсипола; 5. Гексаметилловый эфир апогоссипола. Содержание стабилизатора  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

При замещении гидроксильных групп госсипола в положении 7, 7' выявлено, что индукционный период до начала окисления ПП уменьшается в  $\sim 2,1$  раза и составляет 18 мин (рисунок 3, кривая 2), а при замещении гидроксильных групп госсипола в положении 1, 1', индукционный период до начала окисления полимера составляет 10 мин. Изучение замещения 6, 6' гидроксильных групп госсипола, показало себя неактивным по ингибирующим свойствам, т.е. значения показателя окисляемости полимера находятся на уровне исходного ПП (кривая 4, 6), так же и гексаметилловый эфир апогоссипол, не имеющий в молекуле альдегидных и гидроксильных групп, и полностью блокирующие метиленовые группы.

Сопоставительные исследования ПЭНП с результатами антиокислительной активности ПП показало, что в сравнении с исходным госсиполом, ди-, тетраметил эфир госсипола проявляет эффект антиокислительной стабилизации, что по показателям критерия индукционного периода окисления соответствует 165; 42; 15 мин. При этом в отличие от ПП при применении идентичных антиоксидантов наблюдается увеличение индукционного периода окисления почти в  $\sim 1,5-4,8$  раза, значение показателей которых объясняются строением макромолекулы, физико-химическими свойствами и природой исследуемого полимера.

Сравнительный анализ ингибирующей активности и термоокислительной деструкции ПЭ в присутствии исследуемых соединений, подтверждает наибольшую активность гидроксильных групп в положениях 6,6' и 7, 7', в то время как гидроксильная группа в положениях 1,1' проявляет меньшее ингибирующее действие.

По степени замещения гидроксильных групп, определено, что диметилловые эфиры в процессе ингибирования термоокислительной



деструкции полиолефинов активны, но в меньшей степени, чем госсипол. Дальнейшее замещение гидроксильных групп приводит к резкому снижению ингибирующей активности и чем больше степень замещения, тем меньше ингибирующая активность,. Установлено что синтез полифункциональных ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров на основе госсипола приемлемы для антиблокирования гидроксильных групп в положении 6,6' и 7,7'.

*Ингибирование термоокислительной деструкции полиолефинов азометинами госсипола.* Азометины госсипола исследованы в качестве термостабилизатора ПП (таблица 1) и выявлено, что индукционный период окисления в сравнении с госсиполом выше. Из числа исследованных соединений оксифенилиминовые соединения госсипола проявляют высокий эффект действия по степени ингибирования.

*Исследование термоокислительной стабилизации ПВХ азометинами госсипола.* Изучение термостабилизирующей активности госсипола и его азометинов не уступают промышленным антиоксидантам ПВХ, и по эффективности превосходят ионол.

Ингибирующее действие ДОФГ-2 в процессе термоокислительного элиминирования HCl из ПВХ заметно выше, чем у госсипола и других его азометинов. Так, в присутствии  $(3-5) \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДОФГ-2 при 448 К скорость элиминирования HCl из композиции ПВХ уменьшается до 7 раз по сравнению с исходным образцом.

ДАФГ уступает азометинам госсипола по термостабилизирующей активности, что связано с первичными аминогруппами аминного компонента, взаимодействующего с полимером, последующим аминированием ПВХ и в результате ускорение элиминирования HCl из композиции, в тоже время солянокислые соли аминов, образующихся при контактировании с лабильными атомами хлора в макромолекуле, катализируют дегидрохлорирование ПВХ.

Азометины госсипола проявляют высокий термостабилизирующий эффект по сравнению с госсиполом, так как они имеют слабую внутримолекулярную водородную связь, вместе с тем они имеют два центра радикал образования: перекисный радикал может взаимодействовать не только с OH-группой, но и с =CH–NH– связями азометинов с образованием радикального центра на атоме азота, подобно Шиффовым основаниям.

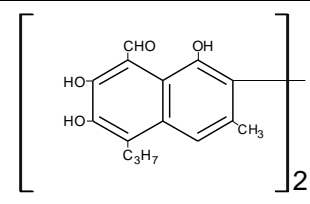
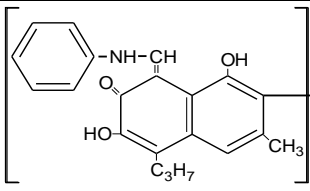
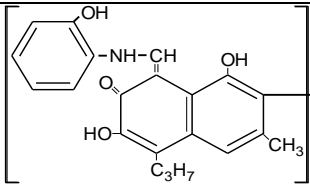
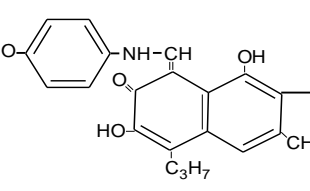
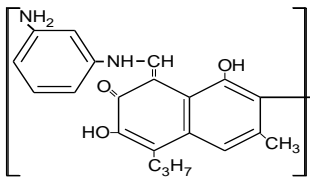
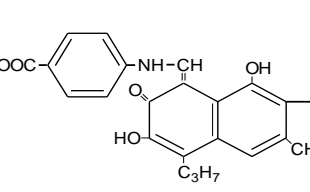
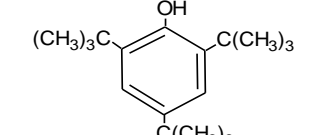
*Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 промышленными стабилизаторами-антиоксидантами, с азометин госсиполом и их эффект синергического ингибирования.* Исследовано влияние N-, P-, S-содержащих и фенольных промышленных стабилизаторов - бисфенол А, агидол-70, фенозан-30, аминофосфит, фосфит НФ на термоокислительную деструкцию СКФ-32 в низко- (473 К) и высокотемпературных (553-613 К) условиях.

Все классы стабилизаторов проявляют эффект ингибирования, однако у бисфенола А, агидола-70, фенозана-30 эффективность падает при 603-613 К. Фосфорсодержащие соединения обладают лучшей ингибирующей способностью, при этом особенно аминофосфит - термостабилизатор

комбинированного действия, в присутствии которого термоокислительная деструкция при 473 К замедляется в 2 раза, а скорость элиминирования галоидводородов в 2-3 раза.

**Таблица 1**

**Термостабилизирующая активность азометинов госсипола при термоокислении ПП при 473 К, P<sub>о2</sub>=300 Тор.**

П/п.	Антиоксиданты	Химическая формула	Количество ингибирующих групп			Индукционный период окисления, τ мин
			-OH	=O	=CH-NH-	
ПП						
1.	Без антиоксиданта	—	—	—	—	4-5
2.	Госсипол		6	—	—	38
3.	Ди-(фенилимино) госсипол (ДАГ)		4	2	2	50
4.	Ди-(о-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-1)		6	2	2	65
5.	Ди-(п-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-2)		6	2	2	63
6.	Ди-(м-аминофенилимино) госсипол (ДАФГ)		6	2	2	50
7.	Ди-(п-карбоксифенилимино) госсипол (Антрилат госсипол)		4	2	—	46
8.	2,4,6-три-трет-бутилфенол (Алкофен Б)		1	—	—	16

--	--	--	--	--	--

Наибольший стабилизирующий эффект при 593-613 К достигается введением в состав СКФ-32  $1,72 \cdot 10^{-2}$  моль/кг аминофосфита и  $1,56 \cdot 10^{-2}$  моль/кг фосфита НФ, при этом потеря массы СКФ-32 композиции уменьшается, более чем в ~6-30 раз по сравнению с исходным образцом.

Минимальной константой скорости расщепления ( $K_p$ ) аминофосфита обусловлено наличием в его молекуле =P– -групп, но и трех –NH– -групп, участвующих при ингибировании  $RO_2^{\cdot}$  - групп активного центра сополимера в проведенных условиях.

Хемилюминесцентные анализы подтверждают эффективность аминофосфита. Так, при 437 К относительная интенсивность хемилюминесценции ( $I_{кл}$ ) исходного каучука составляет 160 отн.ед., а в аминофосфите при  $0,86 \cdot 10^{-2}$  моль/кг - всего 80 отн.ед.

ЭПР-спектральные анализы свидетельствуют об ингибировании изученными соединениями по радикальному механизму при термодеструкции сополимера.

В целом, по эффективности ингибирования термоокислительной деструкции СКФ-32 промышленные стабилизаторы можно расположить в следующей последовательности: аминофосфит > фосфит НФ > фенозан-30 > бисфенол А > агидол-70.

Азометины госсипола, введенные в состав СКФ-32, замедляют термоокислительную деструкцию, как и госсипол, однако у азометин госсипола ингибирующая эффективность намного выше (до 2 раза) и стабилизирующая активность обусловлена их химической структурой. Так, в молекуле ДАГ, ДАФГ, ди-(Na соль сульфаниловой кислоты) госсипол (ДНССКГ), наряду с фенольными группами содержатся аминогруппы и соли металлов, определяющие их активность.

Сравнение термостабилизирующих свойств госсипола и его азометинов с промышленным стабилизатором – бисалкофеном в процессе термораспада СКФ-32 выявило, что госсипол по свойствам не уступает, а его азометины при повышенных температурах (613 К) намного превосходят бисалкофен. Ингибирующее действие ДНССКГ в процессе термоокислительной деструкции СКФ-32 заметно выше других азометинов. Так, в присутствии  $1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДНССКГ при 593 К потери массы композиций СКФ-32 уменьшается до 12 раз по сравнению с нестабилизированным образцом.

Для антиоксиданта азометинов госсипола характерна критическая концентрация, выше которой термораспад ускоряется. Максимальный стабилизирующий эффект при 593-613 К достигается введением в состав СКФ-32  $(1,48-2,96) \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДАГ и  $(1,14-2,28) \cdot 10^{-2}$  моль/кг ДНССКГ. Эффективность  $K_p$  азометинов госсипола с повышением температуры от 593 до 613 К возрастает от  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Относительно низкие по сравнению с другими азометинами госсипола значения  $K_p$ , отмечаемые для ДНССКГ, обусловлено его полифункциональностью (четыре –ОН и по две >C=O, =CH–NH–, –Na –группы) и различными механизмами действия, а

также большей молекулярной массой, снижающей миграцию ингибитора из полимерной композиции.

ИК-спектральный анализ пленки азометин госсипола в структуре фторкаучука, показал, что химическая структура звеньев макромолекулы сополимера при термоокислительной деструкции не изменяется.

По эффективности действия госсипола и его азометинов располагаются в следующий последовательности: ДНССКГ > ДМФФАГ > ДАГ > ДАФГ > госсипол > технический госсипол.

Сочетание термостабилизаторов или антиоксидантов различных классов, в частности аминфосфорсодержащими соединением - аминфосфита, фосфит НФ с полифенольными соединением - ДФДАГ или соединениями карбоксилатов металлов - Са соль ГС приводит к значительному синергическому эффекту, обусловленному увеличением периода индукции до начала потери массы при термоокислительной деструкции СКФ-32.

Для смесей химикат-добавок, включающих аминфосфит – ДФДАГ, эффект синергизма по периоду индукции наблюдается при соотношении компонентов смеси 1,25 : 1,75, а в случаи фосфита НФ – ДФДАГ ~ 1:2 (рисунок 4).

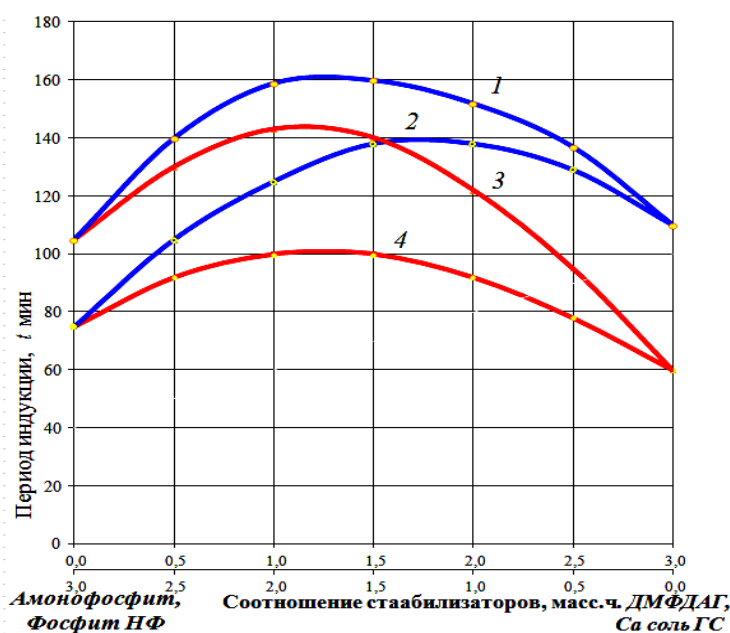


Рисунок 4. Зависимость периода индукции до начала потери массы СКФ-32 от соотношения смеси стабилизатора при 613 К на воздухе.  
 1. Аминфосфит + ДФДАГ;  
 2. Фосфит НФ + ДФДАГ  
 3. Аминфосфит + Са соль ГС;  
 4. Фосфит НФ + Са соль ГС. Суммарная концентрация смесей  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

Эффективность стабилизирующего действия в смесях аминных или фенольных стабилизаторов с фосфорсодержащими соединениями соответствует классической теории синергизма, обрыв цепи вырожденно-разветвленного окисления путем разрушения образующихся гидропероксидов по безрадикальному механизму, а также синергизм между антиоксидантами и добавками, связывающими оцепление НС1 и НФ, которые показаны на примере увеличения периода индукции до начала потери массы в присутствии смесей аминфосфит : Са соль ГС и фосфит НФ : Са соль ГС.

*Исследование влияния ГС, ее фракционного состава и их синтезированных производных на процесс термоокислительной деструкции*

каучука. Исследовано влияние отдельных фракций ГС на термостойкость СКФ-32. Установлено, что термостабилизирующим свойством обладает только фенольная фракция - составляющая ГС. При одной и той же весовой концентрации (1,0 масс.ч.) данная фракция более эффективна, чем собственно ГС, которая повышает индукционный период и уменьшает летучие продукты композиций (таблица 2). Жирно-кислотная и неомыленная фракции ГС отрицательно влияют на термостойкость каучука, что связано с окисляемостью, летучестью и способностью к разложению при повышенных температурах

**Таблица 2**  
**Индукционный период ( $\tau$ ) и потеря массы ( $W$ ) композиций на основе СКФ-32 в присутствии ГС и его фракций при различных температурах за 6 ч нагрева на воздухе**

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, масс.ч.	Температура, К					
		593		613		633	
		$\tau$ , мин.	W,%	$\tau$ , мин.	W,%	$\tau$ , мин.	W,%
Без стабилизатора	0	90	17,5	45	37,5	0	54,0
ГС	0,5	0	12,8	0	35,8	0	50,0
	1,0	0	12,0	0	30,0	0	48,1
	1,5	0	13,7	0	30,8	0	47,3
	2,0	0	14,2	0	31,7	0	49,4
	3,0	0	14,8	0	32,2	0	51,0
	5,0	0	16,0	0	34,1	0	52,5
Неомыленная фракция ГС	1,0	0	18,7	0	38,3	0	55,3
Жирно-кислотная фракция ГС	1,0	0	2,0	0	41,2	0	60,8
Фенольная фракция ГС	1,0	100	9,4	55	24,0	5	42,0

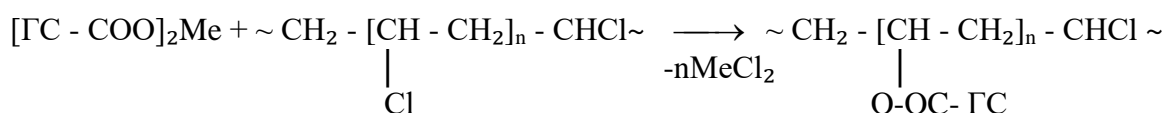
С целью повышения эффекта стабилизирующих свойств ГС синтезированы ее Са-, Ва-, Mg- карбоксилаты и N-содержащие производные с температурой начала разложения на  $\sim 100$  град выше относительно исходной смолы (рисунок 2).

Все испытанные соединения оказывают стабилизирующее действие при термоокислительной деструкции СКФ-32. По эффективности карбоксилаты  $Me^{+2}$  ГС не уступают промышленному аналогу - стеарат кальция, а при повышенных температурах превосходят его. Также, N-содержащие олигомерные соединения ГС в композициях СКФ-260 с при 593-633 К выделение летучих продуктов в 1,6-1,8 раза ниже, чем у промышленного - N,N'-динафтил-n-фенилендиамина, что объясняется как механизмом ингибирования, в дезактивации, т.е. акцептировании агрессивных продуктов (HCl, HF), выделяющихся из звеньев макромолекулы сополимера.

В композициях наирит КР-50, N-содержащие соединения ГС, оказались наиболее эффективными, особенно продукты конденсации ГС с м-фенилендиамином, в сравнении с промышленным аналогом неозон Д.

*Индивидуальные и синергические смеси термостабилизаторов ПВХ на основе карбоксилатов  $Me^{+2}$  ГС и продукта-Т.* Экспериментально доказано, что карбоксилаты  $Me^{+2}$  ГС увеличивают индукционный период процесса (до момента выделения HCl) на 15-30 град, что обусловлено повышением температуры начала разложения полимеров винилхлорида и одновременным снижением потери массы стабилизированных образцов ПВХ. Наличие экстремумов на кривых ДТА и ДТГ образцов свидетельствует, что карбоксилаты  $Me^{+2}$  ГС по стабилизирующему показателю не уступают промышленным аналогам, таким как стеараты Ca и Cd, а в ряде случаев превосходит их, особенно РЬ и Cd соли ГС.

Стабилизирующее действие карбоксилатов  $Me^{+2}$  ГС проявлено связыванием HCl, выделяющейся при термоокислительном разложении ПВХ, которое протекает по следующей реакции:



Образующаяся эфирная группа термически более устойчива, чем исходная хлоридная группа. Поэтому уменьшается активность факторов, инициирующих отщепление HCl из полимера, что вместе с тем способствует ослаблению реакции дегидрохлорирования.

Высокая эффективность карбоксилатов  $Me^{+2}$  ГС объясняется тем, что в составе ГС содержатся полифенольные соединения - госсипол и его производные и азотсодержащие соединения, которые усиливают процесс термостабилизации полимера по комбинированному механизму действия.

Природа катиона карбоксилатов металлов оказывает существенное влияние на термостабилизацию полимеров винилхлорида, а действие смешанных стабилизаторов основано на синергическом воздействии карбоксилатов металлов, следовательно, в связи с этим изучены синтезированные карбоксилаты  $Me^{+2}$  продукта-Т.

Выявлено уменьшение скорости брутто-дегидрохлорирования ПВХ в присутствии смешанных Ca-Pb и Ba-Pb солей продукта-Т по сравнению с отдельно взятыми солями продукта-Т, которая объясняется тем, что карбоксилаты металлов при совместном присутствии дают синергический ингибирующий эффект, обусловленный как химическим взаимодействием смесей термостабилизаторов с HCl, так и взаимодействием карбоксилата металла с лабильным атомом хлора, способствующим снижению скорости дегидрохлорирования ПВХ (рисунок 5).

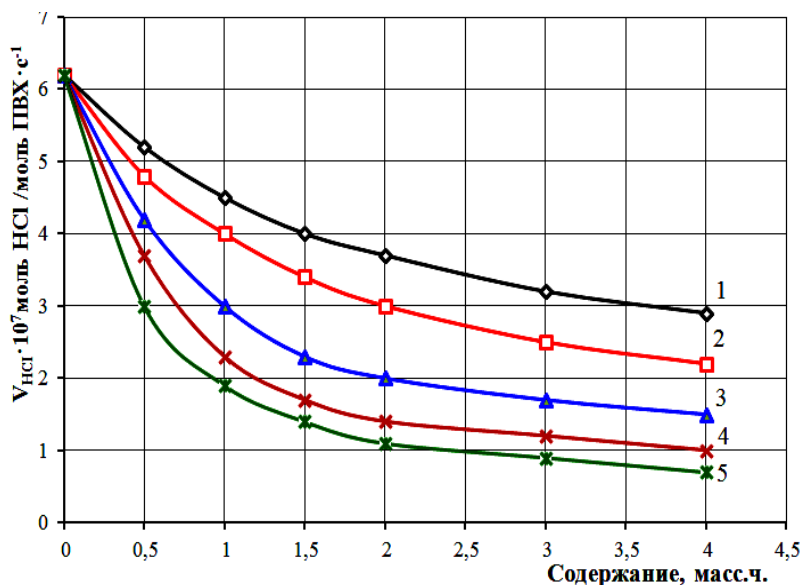
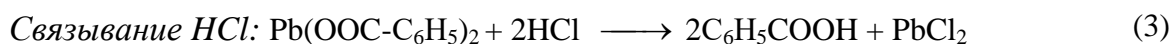
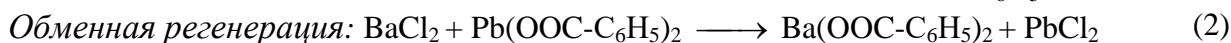
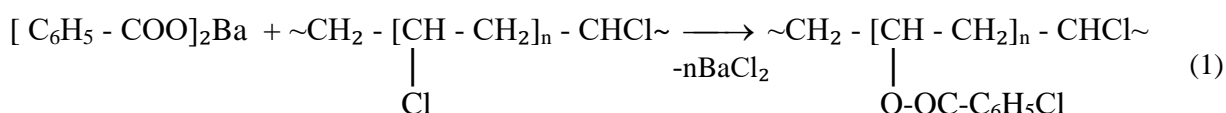


Рисунок 5. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от содержания Ca (1), Ba(2), Pb (3), Ca-Pb (4), Ba-Pb(5) солей продукта-Т при 448 К (в токе. N<sub>2</sub>)

Механизм стабилизирующего действия карбоксилат  $Me^{+2}$  продукта-Т можно представить следующим образом:



действие смешанных стабилизаторов основано на синергическом взаимодействии карбоксилатов Ba-Pb (или Ca-Pb) металлов продукт-Т, при этом карбоксилаты металлов вступают в реакцию замещения с подвижным атомом хлора за счет комплексообразующей способности иона металла (1). Хлориды Ba (Pb), образующиеся в результате реакции 1, вступают во взаимодействие с карбоксилатом металла продукта-Т (2), в результате чего регенерируется исходный карбоксилат Ba (Pb). Данная реакция блокирует дестабилизирующий эффект хлоридов Ba (Pb) и наряду с этим протекает реакция связывания, выделяющегося HCl по реакции 3.

*Исследование синергизма термоокислительного ингибирования ПВХ карбоксилатов  $Me^{+2}$  ГС с промышленными антиоксидантами.* Основное внимание было уделено поведению бинарных систем: Ca соль ГС – бисфенол А; Ba соль ГС – бисфенол А; Pb соль ГС – бисфенол А; Ca соль ГС – сантанокс; Ba соль ГС – сантанокс; Pb соль ГС – сантанокс в термоокисляющемся полимере винилхлорида. Применение сочетания стабилизаторов приводит к значительному увеличению термостабильности полимера, причем наблюдаемый эффект до ~3,5 раз превосходит сумму эффектов индивидуально используемых стабилизаторов. Максимальный эффект по показателям периода индукции до начала выделения HCl из ПВХ для стабилизированных образцов при определенных соотношениях исследованных соединений практически совпадает (риунок б).

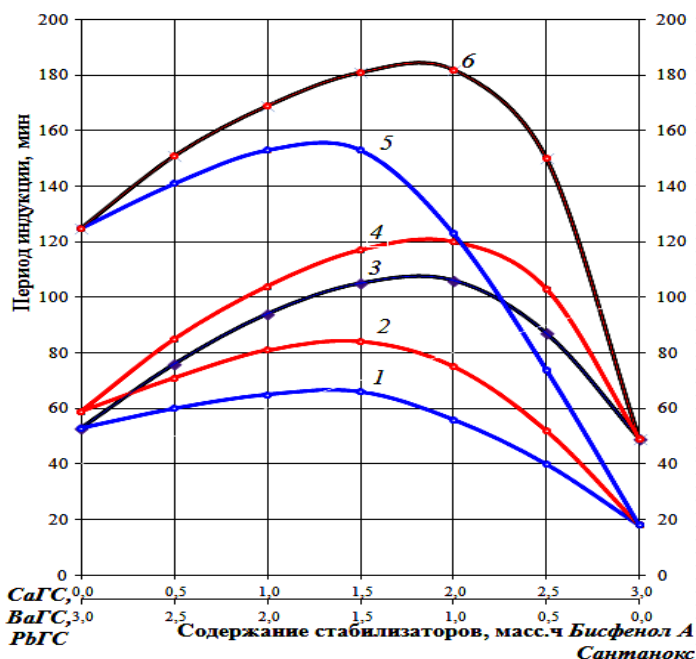


Рисунок 6. Зависимость периода индукции до начала выделения HCl из ПВХ от состава смеси стабилизатора при 453 К на воздухе: Ca (1), Ba(2) солей ГС + бисфенол А; Ca (3), Ba(4), Pb(6) солей ГС + сантанокс; Pb (5) соли ГС + бисфенол А;

Результаты исследования при суммарной концентрации стабилизаторов 3 масс.ч., при соотношении 2:1 максимум на кривой «состав - период индукции» соответствует: для Pb соль ГС – сантанокс 184 мин, для Ba соль ГС – сантанокс 122 мин, а для композиции Ca соль ГС – сантанокс 108 мин. При оптимальном соотношении исследованных соединений, показатель периода индукции в максимуме наблюдается у смеси Pb соль ГС – сантанокс ~ 1,5; 3,7 раза по сравнению с индивидуально взятыми продуктами. По расчету, значение практического синергизма ( $S_{np}$ ) для смеси Pb соль ГС – сантанокс составляет 1,46, а эффекта синергизма (S) - 0,87.

В отличие от солей металлов с сантаноксом, для смесей с бисфенолом А максимальный эффект синергизма наблюдается в соотношении 1:1. Показатель периода индукции исследованных соединений в указанном соотношении смеси для Pb соль ГС – бисфенол А составляет 155 мин, для Ba соль ГС – бисфенол А - 84 мин, а для композиции Ca соль ГС – бисфенол А - 66 мин. Высокое значение практического синергизма ( $S_{np}$ ) характерно для смеси Ba соль ГС – бисфенол А, который составляет 1,0, при расчете эффекта синергизма (S) значение составляет 1,42.

Из результатов анализа видно, что во всех случаях наблюдается синергический эффект, при этом механизм синергизма при сочетании карбоксилатов металла ГС с фенолами обусловлен рекомбинацией образующихся активных радикалов, благодаря которому молекула фенола многократно участвует в обрыве цепи окисления полимера, в то же время эффективность в смесях солей ГС с S-содержащими соединениями обусловлено известным механизмом синергизма добавок, обрывающих цепи вырожденно-разветвленного окисления путем разрушения образующихся гидропероксидов по без радикальному механизму, которая согласуется с проведенными исследованиями. Следует, отметить, во всех случаях имеет особое место  $Me^{+2}$  ГС, который акцептирует выделяющийся HCl из полимерной композиции. Кроме того, имеющиеся в составе ГС продукты



превращения полифенольного соединения госсипола способствуют усилению синергического эффекта при термостабилизации ПВХ при повышенных температурах.

*Синергический эффект комбинированной смеси Са соли ГС и эпоксидных соединений при термостабилизации термопласта ХПЭ и эластомера ХСПЭ.* Большая часть продукции на основе хлорированный полиэтилен (ХПЭ) и сульфохлорированный полиэтилен (ХСПЭ) в условиях эксплуатации обладает низкой устойчивостью к термоокислительной деструкции, не обладает необходимой цветостойкостью и физико-механическими свойствами, в связи с чем проведены исследования эффективности термостабилизатора - Са соли ГС, эпоксидированного олигомера изобутилена (ЭОИ), и их смесей в соотношении 1:2 ÷ 2:1. В результате Са соли ГС при их содержании 2,0 масс.ч. в ХПС приводит к увеличению времени термостабильности, чем при введении ЭОИ (89 мин). При соотношении компонентов 1:1 и количестве 2,0 масс.ч Са соли ГС и ЭОИ дают наибольший эффект термостабильности (180 мин) с сохранением цвета и эластичности.

При термостабилизации ХСПЭ лучшие результаты наблюдаются при соотношении ЭОИ: Са соли ГС, равном 1:1 соответственно – 157 мин, (рисунок 7, образец №4). Значительное увеличение времени термостабильности наблюдается при использовании ЭОИ: и Са соли ГС в соотношениях от 1:2 до 2:1, которые позволяет увеличить время термостабильности в 1,6 – 3,2 раза. Изменение соотношений нецелесообразно, так как синергический эффект заметно снижается и не дает существенного эффекта по сравнению с индивидуальными стабилизаторами.

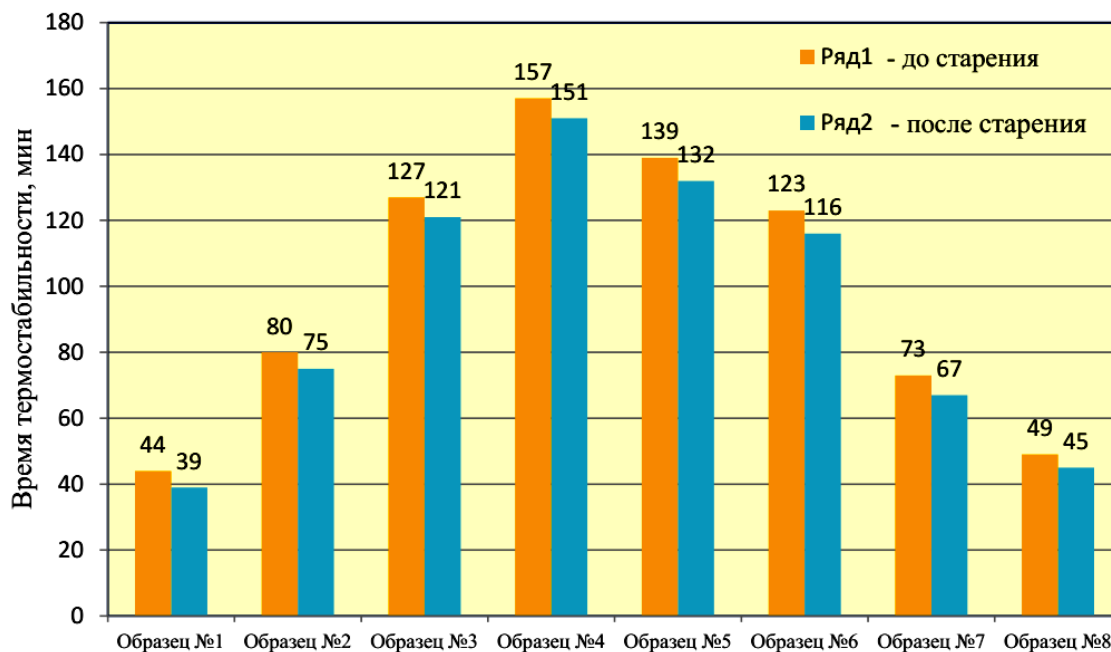


Рисунок 7. Время термостабильности образцов эластомерной композиции ХСПЭ при 448 К до и после старения, содержание Са соль ГС (1)+ЭОС (2) в масс.ч., образцы №1-0+2,00; №2-0,34+1,66; №3-0,66+1,34; №4-1,00+1,00; №5-1,34+0,66; №6-1,64+0,34; №7-2,00+0; №8-0+3,00

Механизм термостабилизации смеси стабилизаторов объясняется тем, что эпоксигруппы блокируют двойные связи активных центров макромолекул полимера, образуя простые эфирные группы, а закономерности по эффективности действия Са соли ГС проявляются как у галоидсодержащих полимеров.

*Изучение и применение карбоксилатов металлов ГС продуктов взаимодействия ГС с ПИЦ в качестве сиккативного компонента лакокрасочных материалов и изделий.* Созданы термо-, хемостойкие покрытия в системах ГС с ПИЦ, исследованы их кинетика и механизм формирования, выявлены оптимальные условия реакции, концентрации реагирующих веществ. Всесторонне изучены физико-механические и антикоррозионные свойства материала, которые по эксплуатационным показателям соответствуют нормативным требованиям применяемого для данной продукции.

В четвертой главе диссертации **«Исследование технологических и физико-механических свойств разработанных полимерных материалов»**, приводится ресурсосберегающая и экологически безопасная технология гидрофобизации местного минерального сырья и свойств ПВХ полимерных композиций, а также методом математического моделирования представлен процесс пластификации полимерных систем.

*Гидрофобизация шорсита для получения гидрофобизирующих добавок - наполнителей полимерных систем.* В качестве наполнителя для полимерных материалов применен шорсит, являющийся природным продуктом, переработанным до измельченного порошка, для гидрофобизации которого применена ГС, в состав которого входит до 40-50% жирных кислот.

Процесс гидрофобизации шорсита осуществлен на технологическом оборудовании – смесителе фирмы “Henshel” с частотой оборотов до 750 об/мин. Процесс осуществляли в две стадии: первая стадия - насыщенная гидрофобизация, вторая - максимальная смачиваемость частиц наполнителя. В результате происходит смачивание поверхности частиц шорсита ГС с последующей их адсорбцией. Учитывая разную дисперсность частиц наполнителя, наблюдается неравномерный процесс гидрофобизации, в связи с чем гидрофобизирующему шорситу дают выдержку в течение одних суток, что обеспечивает однородность и улучшение технологичности при переработке полимерных материалов.

*Исследование свойств наполненных композиций ПВХ и их сопоставление с некоторыми теориями пластификации полимеров.* Увеличение количества ГС в составе ПВХ способствует уменьшению удельного объемно-электрического сопротивления и электрической прочности, а увеличение количества ГС в композиции объясняется процессами пластификации между макромолекулами, которая даёт возможность понизить температуру стеклообразования полимера. Плотность и физико-механические свойства изменяются, причиной чего является влияние полимера ГС на макромолекулы. Наблюдается понижение напряжения распада при

растяжении, а относительная деформация при разрыве увеличивается, эти процессы свидетельствуют об эффективности ориентации макромолекул под влиянием ГС.

При использовании в качестве наполнителей Белгородского мела и гидрофобизированного шорсита степень повышения вязкости выше, чем это следует из закона Гута-Смолвуда, что объясняется образованием вокруг частиц наполнителя адсорбированного слоя полимера, приводящего к увеличению эффективной доли наполнителя.

Для оптимизации составления рецептур ПВХ композиций применено математическое моделирование процесса пластификации полимерных композиций, которое показывает, что влияние на их свойства оказывают добавляемые карбоксилаты металлов ГС, продукта-Т и гидрофобизированного шорсита.

В пятой главе диссертации «**Получение полимерных материалов с применением эффективных полуфункциональных ингредиентов многоцелевого назначения**». На заводе «Каршитермопласт» (ШГХК) применен разработанный гидрофобизированный шорсит вместо используемого в рецептурах Белгородского мела. Разработан и внедрен ряд рецептур для ПВХ-композиций, с использованием гидрофобизированного шорсита с ГС как наполнителя, которые по своим технологическим свойствам не только не уступают, но и превосходят показатели стандартных рецептур (таблица 3).

**Таблица 3**

**Технологические свойства ПВХ композиций**

№	Наименование компонентов и их свойства	Рецептуры, в масс.ч.							
		Стандарт	1	2	3	4	5	6	7
1.	ПВХ С-7058М	100	100	100	100	100	100	100	100
2.	Белгородский мел	3,86	3,86	1,93	1,0	-	-	-	-
3.	ТОСС	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4.	ВМР-9-1	2,0	1,0	2,0	1,5	1,5	1,0	0,5	0,5
5.	Стеариновая кислота	0,15	0,15	0,15	0,15	-	-	-	-
6.	Са соль продукта-Т	-	1,0	0,5	1,0	1,0	1,2	1,5	1,7
7.	Шорсит гидрофобизированный	-	-	1,93	2,86	3,86	3,86	3,86	3,86
8.	ГС	-	-	-	-	-	1,0	1,5	2,0
-----									
1.	Время пластификации, мин	17	6	15	7	9	10	12	8
2.	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	0,3	0,2	0,1	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
3.	Термостабильность мин, при 463 К	45	65	60	62	66	60	63	66

В производственных условиях Ташкентского завода резинотехнических изделий АО «Кафолат-резина» получены резины на основе СКФ-32 путём замены стеарата кальция на Са соли ГС и исследовано влияние их на физико-механические свойства и термостойкость резин. Установлено, что резины на

основе СКФ-32, содержащие Са соль ГС, обладают более высокими значениями относительного удлинения при разрыве, твердости и прочности при разрыве по сравнению со стандартным образцом. Снижение прочности и увеличение относительного удлинения опытных образцов по сравнению с нестабилизированными образцами, обусловлено уменьшением межмолекулярного взаимодействия, которое характерно для процесса пластификации. Показатели твердости вулканизатов показали, что абсолютные значения очень высоки и не изменяются в зависимости от дозировки и замены стабилизаторов.

Получены вулканизаты на основе каучука наирита КР-50 с применением N-содержащих олигомерных соединений ГС. Результаты исследования показали, что физико-механические свойства резин после теплового старения остаются на уровне стандартных показателей. Увеличение стойкости вулканизатов к тепловому старению при введении ГСФДА объясняется тем, что в составе термостабилизатора содержатся ингибирующие функционально-активные группы.

Карбоксилаты  $Me^{+2}$  ГС и продукта-Т исследованы в качестве вулканизирующих агентов для хлоропренового каучука наирит КР-50. Результаты исследования показали, что кинетические закономерности вулканизации наирита КР-50 карбоксилатами металлов ГС и продукта-Т идентичны. Установлено, что природа катиона карбоксилатных соединений оказывает существенное влияние на свойства резин, а соли с однозарядными катионами вулканизаты проявляют свойства с более низкими прочностными показателями, чем соли с двухзарядными катионами. Наибольшая концентрация поперечных связей и высокие физико-механические показатели достигнуты при введении солей Mg и Zn ГС, эти же химикат-добавки повышают стойкость резиновых смесей к подвулканизации.

В шестой главе диссертации «**Технико-экономические аспекты выпуска разработанных полимерных композиционных материалов**» приводятся расчеты экономического эффекта серийного выпуска профильных ПВХ композиционных материалов с гидрофобизированным наполнителем шорсит и термостабилизатором карбоксилата Са ГС, а также полимерных канализационных труб термостабилизатором на основе модифицированных вторичных продуктов производства - продукта-Т.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Впервые всесторонне рассмотрены и развиты научные основы исследований в области получения азометинов госсипола, карбоксилатов  $Me^{+2}$ , N-содержащих олигомерные соединения на основе госсиполовой смолы и продукта-Т, применимые как высокоэффективные стабилизаторы-антиоксиданты, а также химикатов-добавок для полимерных композиционных материалов широкого спектра назначения.

2. Исследованы кинетические закономерности и механизм ингибирования азометинов госсипола при термоокислении термопластов и

эластомеров. Показано, что все азометины госсипола проявляют высокий ингибирующий эффект по сравнению с госсиполом. Выявлена термостабилизирующая активность функциональных групп ( $-OH$ ,  $>C=O$ ,  $=CH-NH-$ ,  $-Me-$ ) и аминного заместителя азометинов госсипола в зависимости от природы полимера. Установлено, что в присутствии эффективных соединений – ди (*o*-оксифенилимино) госсипол индукционный период окисления ПП увеличивается в  $\sim 13$  раз по сравнению с нестабилизированным, а температура начала разложения повышается на  $\sim 35$  град, или в присутствии ди (*Na* соли сульфаниловой кислоты) госсипола показатель потери массы каучука СКФ-32 уменьшается до  $\sim 12$  раз, а температура начала разложения повышается на  $\sim 30$  град.

3. Впервые экспериментально установлена эффективность ингибирующей активности гидроксильных групп, блокированных в разных положениях в структуре госсипола на термоокислительную деструкцию в полиолефиновых системах, и выявлено, что в 1,1' положении гидроксильные и карбонильные группы в молекулах госсипола не проявляют ингибирующих свойств. Доказана целесообразность проведения химических реакций, направленных в положении гидроксильных 1,1', а также по карбонильным группам госсипола.

4. Разработаны ресурсосберегающие, безотходные, одностадийные способы получения карбоксилатов  $Me^{+2}$  и *N*-содержащих олигомерных полифункциональных соединений на основе техногенных продуктов производства. Определены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие получение продуктов с высоким выходом и выявлены свойства полифункциональности стабилизаторов. Подтверждено комплексное улучшение технологичности, физико-механических свойств, повышение динамической термостабильности ПВХ, СКФ-32, наирита КР-50, ХСПЭ композиций, увеличения индукционного периода до начала выделения *HNal*, снижение скорости термического и термоокислительного дегидрогалогенирования изученных полимеров.

5. Впервые проведены исследования и экспериментально установлены синергические эффекты термостабилизации полимеров и эластомеров (ПВХ, ХПЭ, ХСПЭ, СКФ) смесями разработанных и применяемых в промышленности стабилизаторов-антиоксидантов. Обнаружен эффект синергизма термостабилизации соединений с минимальным содержанием азометинов госсипола, карбоксилатов  $Me^{+2}$  ГС с *P*-, *S*-содержащими промышленными антиоксидантами, причем наблюдаемый эффект синергизма в 1,5-3,7 раза превосходит сумму эффектов индивидуальных стабилизаторов.

6. Исследован процесс выпотевания, летучести и относительной совместимости изученных стабилизаторов с полимерами. Выявлено, что наибольшей совместимостью с фторкаучуком обладают азометины госсипола, особенно – ди (*m*-фенилендиимино) госсипол. Установлено, что выявленный эффект связан с реакционноспособными первичными  $-NH_2-$

группами по активности с макромолекулярными цепями каучука, которые проявляют свойства привитых стабилизаторов аминного типа.

7. Выявлены новые возможности применения олигомерных карбоксилатов металлов  $GС$  и продукта-Т в качестве вулканизирующего агента каучука натрита КР-50. Обнаружено, что природа катиона оказывает существенное влияние на прочностные показатели полученных резин, а высокие физико-механические показатели достигнуты за счёт применения карбоксилатов  $Mg, Zn$   $GС$  и  $Mg, Zn$  продукта-Т.

8. На основе новых олигомерных химикатов-добавок разработаны плёнкообразующие материалы и компаунды для защитного покрова электрического кабеля. Созданы термо-, хемостойкие покрытия в системах  $GС$  с ПИЦ, исследованы их кинетика и механизм формирования, выявлены оптимальные условия реакции, концентрации реагирующих веществ, а также всесторонне изучены физико-механические и антикоррозионные свойства продукции.

9. Разработаны термопластичные, эластомерные композиционные материалы с применением полученных олигомерных полифункциональных химикат-добавок и изучены их технологические, физико-механические свойства, которые по комплексу свойств не уступают промышленным аналогам.

10. Произведены технико-экономические расчеты серийного выпуска профильных ПВХ композиционных материалов с гидрофобизированным наполнителем шорсит и термостабилизатором Са солью  $GС$  по результатам которых:

разработанные эффективные химикат-добавки многоцелевого назначения и рецептуры для их применения внедрены в производство «Каршитермопласт» Шуртанского ГХК для стабилизации полимерных материалов (ПВХ) и изделий из них;

выпущены полимерные материалы – 152,4 тонн профильных изделий и 7,2 тонн ПВХ канализационных труб. Экономическая эффективность от внедрения разработок составила 45 тыс.USD по перерасчету в ценах 2021 г.

**ONE SCIENTIFIC COUNCIL BASED ON THE SCIENTIFIC COUNCIL  
FOR AWARDING THE DEGREE DSc.16/30.12.2019.T.87.01 AT THE  
TASHKENT SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY**

---

**TASHKENT RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**MIRVALIEV ZOID ZOHIDOVICH**

**DEVELOPMENT OF RESOURCE-SAVING, ENVIRONMENTALLY  
FRIENDLY CHEMICAL ADDITIVES TO POLYMER MATERIALS,  
TECHNOLOGIES FOR THEIR PRODUCTION AND APPLICATION**

02.00.14 - Technology of organic substances and materials based on them

**ABSTRACT OF DISSERTATION  
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES (DSc)**

**Tashkent-2021**

The title of the dissertation Doctor of sciences (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2021.3.DSc/T452.

The dissertation has been carried out at the Tashkent Scientific Research institute of chemical technology.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website (www.tkiti.uz) and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal (www.ziynet.uz).

**Research consultant:**

**Djalilov Abdulkhaf Turapovich**  
Dr.Sc. in chemistri, Academic

**Official Opponents:**

**Muhiddinov Bahodir Fakhriddinovich**  
Dr.Sc. in chemistri, Professor

**Kodirov Tulkin Jumaevich**  
Dr.Sc. in techniques, Professor

**Karimov Masud Ubaydulla ugli**  
Dr.Sc. in techniques

**Leading organization:**

**National University of Uzbekistan**

The defense of the dissertation will take place on «28» dec 2021 at «10» at the meeting of Scientific council on awarding scientific degree of DSc.16/30.12.2019.T.87.01 at the Tashkent Scientific Research institute of chemical technology. Address: 111116, Tashkent region, Tashkent district, Ibrat village, Shurobozor p/o Tel.: +99895-199-22-43, e-mail: ooo\_tniixt@mail.ru.

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Tashkent Scientific Research institute of chemical technology (its registered number is №13). Address: 111116, Tashkent region, Tashkent district, Ibrat village, Shurobozor p/o Tel.: +99895-199-22-43, e-mail: ooo\_tniixt@mail.ru.

The abstract of the dissertation is distributed on «16» dece 2021.  
Protocolat the register No 13 dated «16» decem 2021.



**Djalilov A.T.**  
Chairman of scientific Council for the Award  
of the Scientific Degrees, Dr.Sc. in chemistri, Academic

**Sh.D. Shirinov**  
Scientific Secretary of the Scientific Council for the Award  
of the Scientific Degrees, PhD Tech.

**H.S.Beknazarov**  
Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific  
Council for the Award of the Scientific Degree,  
Dr.Sc. in chemistri, Professor.



## INTRODUCTION (abstract of the DSc Thesis)

**The aim of the research work** is to develop resource-saving and environmentally friendly chemical additives applicable as stabilizers-antioxidants and fillers to polymer materials and technologies for their production and use.

**The subject of research** is thermoplastics based on PE, PP, PVC, HPE and elastomeric materials based on SKF-32, SKF-260, Nairite KR-50, HSPE, film-forming anticorrosive materials and compounds.

### **Scientific novelty of the research:**

the concept of the mechanism of action of a thermal stabilizer-antioxidant with azomethine groups has been developed and experimentally confirmed, taking into account the scientifically grounded approach to the selection of components on the example of gossypol azomethines applicable for a wide range of polymer materials;

comparative methods of qualitative and quantitative analysis were carried out that determine the inhibitory activity of hydroxyl groups in the structure of gossypol for thermal oxidative destruction in polyolefin systems;

the kinetic regularities and the mechanism of inhibition of gossypol azomethines were experimentally established and it was noted that in all cases under the selected test conditions the effectiveness of the inhibitory activity of the processes of thermooxidative destruction of polymeric materials occurs due to the groups of the amine substituent of gossypol azomethines;

substantiated the fundamental possibility and expediency of the development of resource-saving and environmentally friendly chemical additives applicable as stabilizers-antioxidants to polymeric materials for multipurpose purposes using selected secondary material resources of poly-functional action and the optimal conditions for the synthesis of products with a high yield were identified;

the features and patterns of changes in technological (induction period of oxidation, rates of thermal and thermooxidative dehydrohalogenation, etc.) of operational and special properties of polymeric (elastomeric) materials, depending on the type and content of the used modifying chemical additives, have been revealed;

for the first time experimentally established synergistic effects the mechanism of action of thermal stabilization of thermoplasts and elastomers by synergistic mixtures based on developed and used in the production of stabilizers - antioxidants.

**Implementation of research results.** Based on scientific results obtained during the development of polyfunctional chemical additives to polymeric materials:

the developed technical conditions of sewer pipes of PVC compositions was approved by the Uzbek Center for Scientific Testing and Quality Control "UzTest"(TSh 46-149267741-01.2005). These technical conditions provide the control of technological processes and the quality of output goods;

patent issued by the Federal Service for Intellectual Property of Rospatent for invention "Anticorrosive compound for the protective sheath of electrical

cables"(RU No. 2296788). Expansion of anticorrosive compounds' production is intended for the application of protective anticorrosive coatings in the manufacture of cables;

polyfunctional oligomeric chemical additives have been introduced into the formulation of rubberized fabric products (Note "First rubberized-fabric factory" from the factory, dated December 10, 2021, No. 07-221830). As a result, within the framework of the localization program, the ingredients of rubber compounds, based on local raw materials, were formulated;

the developed effective multipurpose chemical additives and the formulations for their use have been integrated in the production of "Karshitermoplast" at Shurtan Gas Chemical Complex polymeric materials (PVC) and products made from them (Note from Shurtan GCC No. 15UM-054/178 dated July 26, 2021). As a result, resource-saving and environmentally friendly chemical additives to polymeric materials have been developed by means of involving the use of heavy-tonnage technological waste in their production.

**The structure and scope of the dissertation.**

The work consists of an extract, six chapters, a conclusion, a bibliography and annexes. The volume of the dissertation consists of 200 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим ( I часть; I part)**

1. Абдуллаев Ш., Мирвалиев З.З., Сабирава Д.К. Получение и исследование свойств лакокрасочных композиционных материалов на основе госсиполовой смолы // Журнал «Композиционные материалы», - 2001. - №3. - С.101-103 (02.00.00; №4).

2. Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т. Структура и свойства пластифицированного поливинилхлорида // Журнал «Химия и химическая технология», - 2005. - №3. - С.65-67. (02.00.00; №3).

3. Мирвалиев З.З. Коррозионная стойкость покрытий на основе госсиполовой смолы с полиизоцианатом к металлической поверхности // Журнал «Химия и химическая технология», - 2006. - №2. - С.52-55. (02.00.00; №3)

4. Таджиходжаева У.Б., Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Акбаров Х.И. Антикоррозионные композиции с применением продукта окисления толуола производства капролактама // Журнал «Химия и химическая технология», - 2007. - №2. - С.46-51. (02.00.00; №3).

5. Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З. Поливинилхлоридни физикавий модификациялаш усули // Журнал «Химия и химическая технология», - 2007. - №1. - С.40-42. (02.00.00, №3).

6. Таджиходжаева У.Б., Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Акбаров Х.И. К вопросу утилизации госсиполовой смолы и организационные принципы создания безотходных производств // Самарқанд давлат университети илмий тадқиқотлар ахборотномаси. - 2007, -№1. - С.52-58. (02.00.00, №9).

7. Лутфуллаев С.Ш., Сапаров С.Х., Мирвалиев З.З., Асамов М.К. Математическое моделирование процесса пластикации ПВХ композиций // Журнал «Кимёвий технология: назорат ва бошқарув», - 2010. - №6. - С.16-18. (02.00.00; №10).

8. Мирвалиев З.З. Синергические смеси термостабилизаторов для поливинилхлорида на основе соли госсиполовой смолы с промышленными антиоксидантами // Universum: технические науки, - 2020. - №3(72). - С.47-51. (02.00.00; №1).

9. Мирвалиев З.З. Исследование госсиполовой смолы, ее фракции и новых производных на процесс термоокислительную деструкцию каучука // Universum: технические науки, - 2020. -№11(80). - С.77-80. (02.00.00; №1).

10. Мирвалиев З.З. Исследование механизма формирования покрытий на основе госсиполовой смолы с полиизоцианатом // Журнал «Развитие науки и технологий», - 2021. - С.45-49. (02.00.00; №14).

11. Мирвалиев З.З. Технология гидрофобизации шорсита и её применение в качестве эффективного наполнителя ПВХ композиционных

материалов // Universum: технические науки, - 2021. №7(88). - С.15-20. (02.00.00; №1).

12. Стребков Д. С., Раббимов Р. Т., Мирвалиев З.З., Джалилов А. Т., Батоев Д. Б. Антикоррозионный компаунд для защитного покрова электрического кабеля / Патент РФ RU №2296788. 10.04.2007 г.

### **II бўлим (II часть; II part)**

13. Мирвалиев З.З., Турдикулов Х.О., Джалилов А.Т., Таджиходжаев З.А. Способ получения стабилизаторов для поливинилхлорида / Патент РУз. № IDP 04291. 28.04.2000 г.

14. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Цагарева Н.А., Исмоилов А.И., Биктимиров Л. Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 госсиполом и его производными // Журнал «Пластические массы», - 1996. - №3. - С.31-32.

15. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Турдикулов Х.О. Термостабилизация поливинилхлорида продуктами синтеза на основе вторичного сырья масложирового производства – госсиполовой смолы // Журнал «Пластические массы», - 1999. - №4. - С.11-12.

16. Mirvaliev Z.Z. Development and investigation of the properties of an effective heat stabiliser for chloroprene rubber Nairit KR-50 based on the condensation product of gossypol resin with amine compounds // International Polymer Science and Technology, Vol. 34, No.2, 2006 T, P.43-45.

17. Мирвалиев З.З. Исследование возможности термостабилизации фторкаучука СКФ-32 с некоторыми промышленными стабилизаторами // Журнал «Пластические массы», -2008. - №2. -С.25-27.

18. Мирвалиев З.З., Хакимов Р., Зияев А.Л., Цагарева Н.А., Асамов М.К. Свойства резин на основе СКФ – 32 содержащих производных госсиполовой смолы // Журнал «Пластические массы», -1993. - №3. - С.42 – 43.

19. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Цагараева Н.А., Хакимов Р. Термические и термоокислительное дегидрохлорирование и дегидрофторирование фторкаучука СКФ – 32 // «Узбекский химический журнал», -1994. - №3. - С.47-49.

20. Мирвалиев З.З., Зияев А.Л., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Цагарева Н.А., Ширшова Н.Ю. Хемилюминесценция при термоокислении сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом // «Узбекский химический журнал», -1995. - №1. - С.22-24.

21. Мирвалиев З.З., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т., Цагараева Н.А., Асамов М.К., Зияев А.Л. Композиция на основе поливинилхлорида и отходов ряда производств // I – Республиканский Научно – технический конференция «Композиционные материалы и их применения», - Ташкент, 1994. часть III, - С.326 – 328.

22. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т. Влияние госсиполовой смолы и ее производных на термоокислительную деструкцию СКФ-32 // «Тезисы

докладов научной конференции по современным проблемам химии высокомолекулярных соединений» - Бухара, - 1998. - С.49.

23. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т. Исследование возможности замены свинецсодержащих соединений в композициях на основе поливинилхлорида // Труды научно-технической конференции “Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане” – Ташкент, - 1998. - С.30-32.

24. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т. Оценка совместимости фторкаучука СКФ-32 с некоторыми термостабилизаторами // The 5<sup>th</sup> international symposium of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymers Composites. Proceedigs. - Almaty, -1998. - С.232-234.

25. Мирвалиев З.З., Лутфуллаев С.Ш, Жалилов А.Т. Поливинилхлорид асосидаги композицион материалларига маҳаллий хом-ашёлардан янги хилдаги тулдирувчилар ишлаб чиқариш борасидаги изланишлар // “Полимерлар ҳақидаги Фан XXI аср бўсағасида” Халқаро симпозиумнинг маърузалар баёни, - Тошкент. -1999. 143-144 бет.

26. Собирова Д.К., Мирвалиев З.З., Абдуллаев Ш. Разработка лакокрасочного композиционного материала на основе отхода масложирового производства // «Тошкент кимё технология институти профессор-ўқитувчилари, аспирантлари, илмий назарий ва техникавий анжумани баёнлари» - Тошкент. - 2000, 50-бет.

27. Лутфуллаев С.Ш, Мирвалиев З.З. Разработка термостабилизаторов для поливинилхлорида продуктами синтеза на основе отхода производства копролоктама // «Тошкент кимё технология институти профессор-ўқитувчилари, аспирантлари, илмий назарий ва техникавий анжумани баёнлари» - Тошкент, - 2000, 48-бет.

28. Таджиходжаев З.А., Мирвалиев З.З., Лутфуллаев С.Ш. Разработка новых стабилизаторов для поливинилхлорида // «IX – Конференция по деструкции и стабилизации полимеров» - Москва, - 2001, С.197.

29. Мирвалиев З.З. Изучения влияния функциональных групп госсипола на антиокислительную активность полипропилена // «IX – Конференция по деструкции и стабилизации полимеров» - Москва, - 2001, С.125.

30. Собирова Д.К., Мирвалиев З.З., Абдуллаев Ш. Разработка и исследование огнестойкий свойств композиционных покрытий на основе госсиполовой смолы // «IX – Конференция по деструкции и стабилизации полимеров» - Москва, - 2001, С.188-189.

31. Лутфуллаев С.Ш., Шафикова Э., Мирвалиев З.З. Поливинилхлорид асосидаги композицион материалларга маҳаллий чиқинилардан янги моддалар ишлаб чиқариш ва амалда қўллаш // Сборник научных трудов Республиканского научно-методического семинара «Научные исследования и методика преподавания в области инженерной экологии» - Ташкент, - 2002. - С.29-31.

32. Мирвалиев З.З. Разработка эффективных термостабилизаторов для жестких поливинилхлоридных композиций на основе технологических

отходов производства // Республика илмий-амалий конференцияси мақолалар тўплами «Замонавий илм - фан ва технологияларнинг энг муҳим муаммолари» мавзуси - Жиззах, - 2004. 105-109-бет.

33. Мирвалиев З.З. Применение соли X-масло в качестве вулканизирующего агента для хлоропренового каучука // Сборник материалов Республиканских научно-практической конференции «Интеграция образования науки и производства в автомобильно-дорожном комплексе» - Ташкент, - 2005, - С.137-138.

34. Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З.З., Жалилов А.Т., Исмоилова Х. Разработка технологии производства поливинилхлоридных композиций на основе отходов химической промышленности и её практическое применение // Международная конференция «Прикладная экология и устойчивое развитие» - Карши, - 2005, - С.93-94.

35. Лутфуллаев С.Ш., Мирвалиев З., Муродов Ш.О., Жалилов А.Т., Исмоилова Х. Использование вторичных ресурсов как экологически чистой технологии (на примере П/О Химпром и масложирового комбината) // Международная конференция «Прикладная экология и устойчивое развитие» - Карши, - 2005, - С.96-98.

36. Таджиходжаева У.Б., Мирвалиев З.З. Применение вторичных продуктов для получения антикоррозионных лакокрасочных материалов // Сборник научных трудов международной научно-технической конференции. «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» - Минск, - 2005. - С.417-419.

37. Таджихаджаева У.Б., Мирвалиев З., Таджихаджаев З.А. Создание новых технологий, использующие отходы производств // Труды Международной научно-методической конференции «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов» - Шымкент, 2006, - С.174 -176.

38. Мирвалиев З.З., Фатоев И.И., Лутфуллаев С.Ш., Жалилов А.Т. Модификацияланган поливинилхлориднинг электрик хоссалари // «Замонавий техник ва технологияларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш муаммолари мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси илмий мақолалар тўплами, - Жиззах. – 2007, 114-116-бет.

39. Таджиходжаева У.Б., Мирвалиев З.З., Абдумавлянова М.К., Таджиходжаев З.А. Создание эффективных безотходных технологий получения композиционных материалов // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ-07 (URSS.Москва), - Ташкент, 2007, Том 5, - С.175-176.

40. Мирвалиев З.З. Термическая стабилизация ПВХ солями X-масло // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ-07 (URSS.Москва), - Ташкент, 2007, Том 5, - С.164-166.

41. Мирвалиев З.З., Лутфуллаев С.Ш. Летучесть стабилизаторов и их относительная совместимость с галоидсодержащим каучуком специального назначения // Сборник научных трудов «Актуальные научные исследования в

современном мире - XIII Международный научный конференция» - Переяслав - Хмельницкий, Украина, - 2016, вып.5 (13), часть 2, - С.110-115.

42. Mirvaliev Z.Z. Development of resource-saving technology for the modification of polyvinyl materials // Proceedings of the Uzbek-Japan symposium on ecotechnologies, «Innovation for Sustainability -- Harmonizing Science, Technology and Economic Development with Human and Natural Environment» - 2016. - Tashkent, - 2016, - P.97-100.

43. Мирвалиев З.З. Исследование термостабилизации поливинилхлорида карбоксилатами металлов продукта-Т // LXIX International Scientific and Practical Conference «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education», - Boston, - 2020. P.7-9.

44. Мирвалиев З.З. Синтез и исследование свойств новых термостабилизаторов галоидсодержащих полимеров // XVI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» - Нальчик. - 2020. - С.296-300.

45. Мирвалиев З.З. Изучение термостабилизации полиэтилена новым азометином госсипола // «Современные технологии композиционных материалов» VI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием, - Уфа, - 2021, С.237-241.

Автореферат “Ўзбекистон кимё журналі” тахририятида тахрир қилинди

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» гарнитураси.  
Рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 75/21.

Гувоҳнома № 851684.  
«Тирограф» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.  
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.